Der chemische Bestand und das Verhalten der Zeolithe

I. Teil

Von

Gustav Tschermak
w. M. K. Akad.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juni 1917)

Als Zeolithe werden jene wasserreichen Aluminiumsilikate der Leichtmetalle bezeichnet, welche vorzugsweise in Blasenräumen und Klüften von Eruptivgesteinen, seltener auf Erzgängen und entsprechenden Spalten vorkommen. Das vorliegende Beobachtungsmaterial ist sehr umfangreich, doch sind die Analysen von sehr verschiedenem Werte. Jene aus älterer Zeit, die nach einer einfachen, aber minder genauen Methode ausgeführt wurden, können unberücksichtigt bleiben, doch wurden auch in späterer Zeit viele Resultate veröffentlicht, die keine Übereinstimmung erkennen ließen.

Auch wenn bloß die von bewährten Analytikern herrührenden Ergebnisse zur Berechnung der Formel benutzt werden, zeigen sich bei derselben Zeolithgattung solche Unterschiede, daß es bisher nicht möglich erschien, die Zusammensetzung auf Grund der bisherigen Annahmen bezüglich einer isomorphen Mischung zu erklären.

Eine Scheidung des Brauchbaren von dem Minderwertigen erscheint, ohne den Verdacht der Voreingenommenheit zu erwecken, nicht ausführbar und es erübrigt nur, dem Gegebenen bloß die gewöhnlichen Beobachtungsfehler zuzumuten und nur in besonderen Fällen die geringere Vertrauenswürdigkeit hervorzuheben.

Um bei dem folgenden Versuche einer Ermittlung der Verbindungsgesetze mich auf Beobachtungen stützen zu können, die mein Vertrauen genießen, habe ich mich seit Jahren bemüht, von den häufiger vorkommenden Zeolithen ein deutlich krystallisiertes reines, tadelloses Material zu gewinnen und dieses einer sorgfältigen Untersuchung zuzuführen. Dabei wurde mir die bereitwillige Mithilfe des nun verewigten Kollegen E. Ludwig zuteil, der eine Anzahl dieser Minerale in seinem Laboratorium und unter seiner Leitung von geübten Kräften untersuchen ließ. Die Mehrzahl der hierhergehörigen Analysen wurden von dem nicht mehr lebenden Adjunkten Dr. Emil Zdarek, die übrigen von den Herren R. Bernert, F. Kossmat, A. Ortmann, A. Paltauf und den Frauen Silvia Hillebrand, Helene Ludwig ausgeführt. Andere Beobachtungen, die von mir und Herrn M. Starck herrühren, gingen aus dem Mineralogisch-petrographischen Laboratorium in Wien, ferner eine von A. Pelikan aus dem gleichbenannten Institut in Prag hervor.

Die untersuchten Zeolithe wurden sämtlich im lufttrockenen Zustande analysiert. Dabei wird der Wassergehalt gegenüber dem ursprünglichen etwas zu niedrig bestimmt, denn die Zeolithe büßen in trockener Luft etwas von ihrem Wassergehalte ein. Man könnte das Pulver vor der Analyse einige Tage über Wasser halten, dem 1% Schwefelsäure zugesetzt worden. Wie bekannt, ziehen aber die getrockneten Zeolithe mehr Wasser an, als ihnen ursprünglich zukam und dabei verhalten sich die wasserreichen anders als die wasserarmen. Andrerseits wurde wahrgenommen, daß manche Zeolithe beim Pulvern etwas Wasser aufnehmen.

Bei der Berechnung des Wassergehaltes muß beides berücksichtigt werden. Die Bestimmung des Siliciumdioxyds erfolgte mit Rücksicht darauf, daß das Gel nach dem Eindampfen etwas wasserlöslich bleibt und erst nach längerem Trocknen auf dem Wasserbade fast unlöslich wird. Der geringe Betrag, welcher nun in den Tonerdeniederschlag übergeht, wurde nach Auflösen des Aluminiumoxyds ermittelt. Der Calciumniederschlag wurde nach dem Glühen und Wägen auf Reinheit geprüft.

Die Bestimmung des Natriumoxyds leidet, wie bekannt, an einiger Unsicherheit, weil beim Verjagen des Salmiaks durch Glühen auch etwas Natriumchlorid sich verflüchtigen kann. Bei der Absonderung des Kaliumplatinchlorids wurde nach dem Vorgange von Morozewicz auf die Konzentration des zugesetzten Alkohols Rücksicht genommen und wurde der Niederschlag mikroskopisch geprüft.

Durch diese Vergrößerung der Zahl zuverlässiger Analysen schien es möglich, leichter als vorher zu einem Einblick in das Wesen der Zeolithverbindungen zu gelangen.

In der Hoffnung auf einen Fortschritt in dieser Richtung wurde ich noch bestärkt durch die Ergebnisse der Untersuchungen über das Verhalten dieser merkwürdigen Silikate bei der Zersetzung durch Säuren und der Prüfung der dabei entstehenden Kieselsäuren. Da für diesen Zweck jedesmal größere Mengen reinen Materials erforderlich waren, so mußte ich mich auf eine geringere Zahl, als ich wünschte, beschränken. In den letzten zwölf Jahren konnten die bezüglichen Untersuchungen, für die nur das Winterhalbjahr günstig ist, dank der freundlichen Mithilfe des Herrn Dr. A. Himmelbauer, der jedoch, im Sommer 1914 auf einer Reise in Rußland begriffen, bei Ausbruch des Weltkrieges dort interniert, von der gebildeten Menschheit abgeschlossen ist, allmählich durchgeführt werden.

Bestens dankend erwähne ich die Förderung meiner Arbeit seitens des Herrn Kollegen F. Becke, der mir die Mittel seines Laboratoriums gütigst zur Verfügung stellte.

I. Neue Analysen.

Natrolith. Ziemlich klare Krystalle von dickstängeliger Form, ein Vorkommen von Brevik, Norwegen. Analyse von G. Tschermak unter I. Schöne große Krystalle von Großprießen, Böhmen, die schon früher beschrieben wurden,[1] von Prof. A. Pelikan in Prag neuerdings analysiert. II Dichte 2·254.

[1] Diese Sitzungsber., 111, Abt. I (1902), 334.

	I	II
SiO_2	47·89	47·40
Al_2O_3	26·81	26·88
CaO	—	0·05
Na_2O	15·83	16·25
K_2O	—	0·11
H_2O	9·69	9·67
	100·22	100·36

Skolezit. Breite, ziemlich durchsichtige Krystalle von Punah, Indien. $D = 2·289$. Eine Analyse wurde schon früher mitgeteilt,[1] in letzter Zeit von G. Tschermak mit folgendem Resultat wiederholt:

SiO_2	46·10
Al_2O_3	26·32
CaO	14·22
Na_2O	0·12
H_2O	13·60
	100·36

Laumontit. Weiße, trübe, im Zerfallen begriffene Krystalle (Leonhardit) von Kongsberg, Norwegen. Analyse von G. Tschermak.

SiO_2	53·03
Al_2O_3	21·87
CaO	11·69
Na_2O	0·94
H_2O	12·60
	100·13

Thomsonit. Aus einem stängeligen Aggregat durchsichtiger Prismen von Kilpatrick wurde ein vollkommen reines Material gewonnen, das bei der von G. Tschermak ausgeführten Analyse die Zahlen unter I ergab. Der Comptonit von Wesseln bei Aussig, bestehend aus ziemlich durchsichtigen Krystallen von der Dichte 2·374, wurde von Dr. E. Zdarek analysiert II.

[1] Diese Sitzungsber., 114, Abt. I (1905), 464.

	I	II
SiO_2	37·73	37·84
Al_2O_3	31·63	31·46
CaO.....	13·55	13·52
Na_2O	4·01	4·25
H_2O.....	13·52	13·06
	100·44	100·13

Bei der Erwärmung des Comptonits auf 110° betrug der Gewichtsverlust 1·12 % des Minerals.

Analcim. Weiße Krystalle der Form (211) von dem bekannten Vorkommen an der Seisser Alpe in Tirol wurden von Frau Helene Ludwig analysiert mit dem Resultat unter I. Schöne durchscheinende Krystalle vom Table Mountain, Colorado, von der Dichte 2·261 ergaben bei der Analyse durch Herrn Prof. Dr. M. Starck die Zahlen unter II. Der Brechungsquotient für Na-Licht wurde von Herrn Hofrat F. Becke zu 1·479 bestimmt. Glashelle Krystalle der Kombination (100) (211) von den Cyklopeninseln bei Catania mit dem Brechungsquotienten für Na nach F. Becke von 1·489 und der Dichte 2·270 wurden von G. Tschermak analysiert III.

	I	II	III
SiO_2 ...	56·49	55·94	53·83
Al_2O_3...	21·98	22·21	24·02
CaO ...	0·36	0·19	0·55
MgO ...	0·03	—	—
K_2O....	0·30	0·09	—
Na_2O ...	12·42	12·69	13·38
H_2O....	8·56	8·55	8·27
	100·30 [1]	99·67	100·05

Gmelinit. Kleine, gut ausgebildete Krystalle von Montecchio Maggiore bei Vicenza von der Dichte 2·043 wurden von Dr. E. Zdarek mit folgendem Ergebnis analysiert:

[1] Darin auch 0·16 % Fe_2O_3.

SiO_2	48·82
Al_2O_3 ...	19·61
Fe_2O_2 ...	0·05
CaO	1·23
MgO	0·06
Na_2O	9·13
K_2O	0·38
H_2O	20·43
	99·71

Nach dem Erwärmen auf 110° betrug der Gewichtsverlust 4·9 %.

Chabasit. An durchscheinenden weißen Krystallen von Wassons Bluff N. Sc. von der Dichte 2·081 bestimmte Dr. A. Himmelbauer den Rhomboederwinkel zu 85° 7½′, während für Chabasit derselbe nach Descloizeaux 85° 14′ beträgt. Analyse unter I. Rote Krystalle vom gleichen Fundorte ergaben die Dichte 2·091 und die Zahlenverhältnisse unter II. Beide Analysen von Dr. E. Zdarek. Bei der Berechnung der letzteren wurde das Eisenoxyd, als beigemengt, nicht einbezogen. Schöne durchscheinende Krystalle von den Faröern ergaben Herrn Dr. R. Bernert die Dichte 2·093 und die Zahlen unter III. Mit weißen Krystallen von Rübendörfel bei Aussig bestimmte Herr Prof. Dr. A. Paltauf die Dichte = 2·121 und die Verhältnisse unter IV.

	I	II	III	IV
SiO_2	50·62	50·45	46·78	48·16
Al_2O_3 ...	17·71	17·71	19·84	20·33
Fe_2O_3 ...	0·09	0·22	—	—
CaO	8·23	8·65	9·54	9·85
MgO	0·05	0·05	—	0·53
Na_2O	1·30	0·78	0·14	0·24
K_2O	0·28	0·78	3·15	0·62
H_2O	21·82	21·98	20·95	20·56
	100·10	100·62	100·40	100·29

Nach dem Erwärmen auf 110° betrug für I der Gewichtsverlust 6·00 %.

Ptilolith. Kleine weiße Kügelchen von durchschnittlich 3 *mm* Durchmesser, Ausfüllungen von kleinen Hohlräumen eines vulkanischen Gesteines der Insel Guadalcanar, ergaben bei der Analyse durch Herrn Prof. Dr. F. Kossmat nachstehende Zahlen. Es ist möglich, daß dieselben schon irgendwo veröffentlicht wurden.

SiO_2	67·23
Al_2O_3....	10·92
Fe_2O_3 ...	0·29
CaO	1·83
MgO	0·34
Na_2O....	3·92
K_2O.....	0·58
H_2O	14·91
	100·02

Bei 110° betrug der Gewichtsverlust 3·14%.

Heulandit. Große, farblose, durchsichtige Krystalle von Berufiord, Island, $D = 2·104$, analysierte Frau Silvia Hillebrand mit folgendem Ergebnis, das schon früher[1] mitgeteilt wurde.

SiO_2	58·03
Al_2O_3....	15·97
Fe_2O_3 ...	0·13
CaO	7·93
MgO	0·07
Na_2O....	0·95
K_2O.....	0·66
H_2O	16·78
	100·52

Das Mineral enthielt auch Spuren von Ba, Sr, Li.

Desmin. Aus weißen Krystallaggregaten von den Faröern wurden klare Blättchen gewonnen, die bei der Analyse durch Frau Silvia Hillebrand die Zahlen I lieferten. Auch hier

[1] Diese Sitzungsber., 115, Abt. I (1906), 715.

wurden Spuren von Ba, Sr, Li nachgewiesen. An einem anderen Vorkommen mit der gleichen Fundortsangabe und reinem Material von der Dichte 2·204 erhielt Herr A. Ortmann die Resultate unter II.

	I	II
SiO_2	58·14	54·51
Al_2O_3	15·48	16·31
Fe_2O_3	0·15	—
CaO	8·06	8·00
MgO	0·08	—
Na_2O	0 01	1·94
H_2O	18·57	18·86
	100·49	99·62

Phillipsit. Kleine weiße Krystalle vom Eulenberg bei Leitmeritz mit der Dichte 2·186 wurden von Herrn Dr. F. Focke ausgesucht. Daran bestimmte Herr Dr. E. Zdarek die Zusammensetzung:

SiO_2	48·86
Al_2O_3 ...	20·99
Fe_2O_3 ...	0·17
CaO	6·76
MgO	0·05
Na_2O	0·99
K_2O	5·05
H_2O	16·55
	99·42

Bei 110° betrug der Gewichtsverlust 6·44 %.

Gismondin. Weiße kleine Krystalle von Capo di Bove bei Rom, $D = 2·256$, ergaben bei der Analyse durch Dr. E. Zdarek die Verhältnisse unter I. Kleine weiße Krystalle vom Schieferberg bei Salesl, Böhmen,[1] welche von Prof. J. E. Hibsch sorgfältig ausgesucht wurden, führten bei der von G. Tschermak unternommenen Analyse zu den Zahlen unter II.

[1] Tschermak's Min. und petr. Mitt., her. v. Becke, 34 (1917), 187.

	I	II
SiO_2	37·60	35·78
Al_2O_3	27·04	28·00
Fe_2O_3	0·23	—
CaO	12·34	13·90
Na_2O	0·41	2·04
K_2O	2·87	—
H_2O	20·07	20·41
	100·56	100·13

Bei 110° gab der Gismondin von Capo di Bove 6·30% Wasser ab.

2. Vergleichung der Ergebnisse.

Aus diesen Analysen berechnen sich die folgenden Verhältniszahlen der Elemente, wobei jene für Na und K zusammengelegt, in den Fällen, da Ca vorwiegt, die äquivalenten Mengen von Na und K zugefügt, ferner die kleinen Mengen von Fe''' und Mg zu Al und Ca gerechnet wurden. Alle Zahlen sind auf den Wert 2 für Al bezogen.

	Si	Al	Na	H	Si : H
Natrolith Brevik	3·02	2	1·95	4·10	1 : 1·357
» Großpries. . . .	2·99	2	1·11	4·08	1 : 1·365
Analcim Seiss.	4·34	2	1·88	4·40	1 : 1·014
» Color.	4·27	2	1·92	4·37	1 : 1·023
» Cyklop.	3·80	2	1·92	3·91	1 : 1·028
Gmelinit Mont.	4·22	2	2·18	11·82	1 : 2·225
	Si	**Al**	**Ca**	**H**	**Si : H**
Skolezit Puna	2·97	2	1·00	5·86	1 : 1·974
Laumontit Kong.	4·11	2	1·04	6·54	1 : 1·592
Thomsonit Kilp.	2·02	2	0·99	4·85	1 : 2·399
» Aussig	2·04	2	1·01	4·71	1 : 2·310
Chabasit Wass.	4·85	2	0·987	13·98	1 : 2·885
» »	4·83	2	1·020	14·08	1 : 2·918
» Farö	4·00	2	1·06	11·89	1 : 2·98
» Aussig	4·01	2	1·00	11·47	1 : 2·86
Ptilolith Guad.	10·26	2	1·02	15·23	1 : 1·482
Heulandit Beruf.	6·13	2	1·06	11·86	1 : 1·935

	Si	Al	Ca	H	Si : H
Desmin Faröer........	6·33 :	2 :	0·957 :	13·52	1 : 2·139
» »	5·66 :	2 :	1·075 :	13·12	1 : 2·316
Phillipsit Eul..........	3·94 :	2 :	0·926 :	8·95	1 : 2·268
Gismondin Capo......	2·36 :	2 :	0·972 :	8·42	1 : 3·573
» Salesl.....	2·17 :	2 :	1·025 :	8·27	1 : 3·818

Die angeführten Zeolithe, welche Repräsentanten der verschiedensten Gattungen darstellen, zeigen ein ziemlich konstantes Verhältnis von Aluminium zu Natrium oder Calcium, nämlich $Al_2 : Na_2$ oder $Al_2 : Ca$, während die Beträge für Si und H stark wechseln.

Es wäre nun möglich, daß mit dem Al und Ca oder Na in allen Zeolithen dieselbe Menge Si zu einer Verbindung vereinigt wären, die ich als die Kernverbindung bezeichnen möchte.

Um diese zu erkennen, wäre nachzusehen, wo neben Al das Minimum von Si eintritt. Dieser Fall ereignet sich beim Gismondin von Salesl, der vom Sauerstoff abgesehen das Verhältnis $Si_2Al_2CaH_8$ darbietet, und beim Thomsonit, dem sehr nahe das Verhältnis $Si_2Al_2CaH_5$ zukommt. Diese beiden würden aus dem Kern $Si_2Al_2CaO_8$ oder $Si_2Al_2Na_2O_8$ bestehen, mit dem verschiedene Mengen Wasser verbunden wären. In den übrigen Zeolithen wäre nicht bloß der Wassergehalt, sondern auch der Gehalt an Si ein wechselnder.

Wird diese Annahme eines konstanten Kernes zur Gliederung der analysierten Zeolithverbindungen benutzt, so ergeben sich die verschiedenen Mengen von Si und H, die den Kern begleiten, wie dies aus folgenden Beispielen bei Abrundung der Verhältniszahlen und Weglassung des Sauerstoffes zu ersehen ist.

Natrolith Brevik.........	Si	$H_{4·1}$	$Si_2Al_2Na_2$
Analcim Seisseralpe	$Si_{2·3}$	$H_{4·4}$	$Si_2Al_2Na_2$
» Cyklopen.......	$Si_{1·8}$	$H_{3·9}$	$Si_2Al_2Na_2$
Skolezit Punah..........	Si	$H_{5·9}$	Si_2Al_2Ca
Chabasit Wassons.......	$Si_{2·9}$	H_{14}	Si_2Al_2Ca
» Faröer.........	Si_2	$H_{11·9}$	Si_2Al_2Ca
Heulandit Berufiord......	$Si_{4·1}$	$H_{11·9}$	Si_2Al_2Ca

Um eine Deutung der mit dem Kern verbundenen Mengen von Si und H zu finden, wird man wiederum jene Fälle in Betracht ziehen, in welchen das Verhältnis Si : H ein Minimum des Wassergehaltes erkennen lassen, nämlich Analcim und Natrolith, für welche dasselbe 4 : 4 und 3 : 4. Die Zusammensetzung beider, wenn für Analcim das durchschnittliche Verhältnis $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$ angenommen wird, führt zu der Vergleichung:

Natrolith ..... $Si\ H_4 . Si_2Al_2Na_2$
Analcim ...... $Si_2\ H_4 . Si_2Al_2Na_2$

Hier erscheinen zwei wohlbekannte Kieselsäuren SiH_4O_4 und $Si_2H_4O_6$ mit dem Kern vereinigt. Dies gibt schon eine Andeutung, daß bestimmte Arten von Kieselsäure zu dem Kern hinzutreten. Davon ausgehend, gewinnt man auch die weitere Deutung bezüglich des Wasserstoffes wie in folgenden Beispielen:

Skolezit Punah .... $Si\ H_4 . Si_2Al_2Ca . H_2$
Chabasit Faröer .... $Si_2\ H_4 . Si_2Al_2Ca . H_8$
Heulandit Berufiord ...... $Si_4\ H_8 . Si_2Al_2Ca . H_4$

Auch hier sind es die beiden vorhergenannten Kieselsäuren und eine polymere $Si_4H_8O_{12}$, die den Kern begleiten, jedoch tritt hier der Fall ein, daß auch eine bestimmte Menge Wasser hinzukommt, welche vorläufig als Hydratwasser bezeichnet werden mag.

Man kann demnach die Formel der genannten Zeolithe so gliedern, daß ein Teil als normales Salz, der zweite als Kieselsäure oder Kieselhydrat erscheint, wozu öfter noch Hydratwasser kommt.

Diesen Satz habe ich schon vor 33 Jahren ausgesprochen[1] und derselbe bildet die Grundlage der nachfolgenden Betrachtungen.

Diesem Befunde gemäß erscheinen die Zeolithe als Verbindungen, in denen ein bestimmtes Alumosilikat mit Kieselsäure und Hydratwasser vereinigt ist. Diese Idee wurde

[1] Tschermak's Lehrbuch der Mineralogie, 1. Aufl., Wien 1884.

später von Dölter erwähnt[1] und von Zambonini erörtert,[2] welcher auf das ähnliche Verhalten der Zeolithe und der Kieselgele hinwies.

Bisher wurde noch wenig Rücksicht darauf genommen, daß die Zusammensetzung von Zeolithen derselben Gattung meist variabel ist, folglich nicht in allen Chabasiten, Heulanditen usw. dieselbe Kieselsäure als Begleiter des Kernes anzunehmen wäre. Ein Beispiel geben zwei Chabasite von gleicher Krystallform:

Chabasit	Wassons.......	$Si_{2\cdot9}\ H_6\ .\ Si_2Al_2Ca\ .\ H_8$
»	Faröer.........	$Si_{2\cdot0}\ H_4\ .\ Si_2Al_2Ca\ .\ H_8$

Während in dem Chabasit von den Faröern die Kieselsäure $Si_2H_4O_6$ mit dem Kern verbunden erscheint, ist in dem Chabasit von Wassons Bluff nicht eine solche, sondern eine Mischung dieser mit einer höher zusammengesetzten, wahrscheinlich $Si_4H_8O_{12}$, anzunehmen.

Diese Erscheinung wiederholt sich, wie später gezeigt wird, bei der großen Mehrzahl der Zeolithe, deren Zusammensetzung bisweilen zwischen ziemlich weiten Grenzen schwankt.

Nach meiner Auffassung beruht diese Schwankung darauf, daß nicht immer eine einfach zusammengesetzte Kieselsäure, sondern oft eine Mischung von solchen sich mit dem Kern vereinigt, also eine derlei Mischung die Stelle einer einfachen Kieselsäure vertritt, ohne daß die Krystallform sich erheblich ändert.

Dagegen könnte eingewendet werden, daß die Unterschiede in der Zusammensetzung nur darauf beruhen, daß die Verbindungen $Si_2Al_2CaO_8$ und $Si_2Al_2Na_2O_8$ als konstante Glieder angenommen wurden und daß vielmehr die Zahl für Si konstant anzunehmen sei, doch zeigen schon zwei Beispiele, daß diese Alternative nicht besteht. Die vorgenannten Chabasite geben:

Chabasit	Wassons B......	2 Si :	$0\cdot7\ Si_2Al_2Ca$:	$9\cdot8$ H
»	Faröer...........	2 Si :	Si_2Al_2Ca :	$11\cdot9$ H

[1] Jahrb. f. Min., 1890, I, 119.

[2] Zeitschr. f. Kryst., 43 (1907), 404.

Die Analcimanalysen führen zu den Zahlen:

Analcim Seisseralpe .... 2 Si : 0·86 $Si_2Al_2Na_2$: 3·76 H
» Cyklopen ...... 2 Si : 1·11 $Si_2Al_2Na_2$: 4·32 H

Die in den beiden Fällen mit gleichen Mengen von SiO_2 verbundenen Gruppen zeigen in keiner Beziehung einen gleichen chemischen Wert, wonach die Annahme konstanter Mengen von SiO_2 neben den übrigen Gruppen zu keinem verständlichen Resultat führt. Hingegen läßt sich die Gleichwertigkeit der voneinander verschiedenen Kieselsäuren durch die von A. Werner begründete Annahme von Nebenvalenzen erklären.

Zur Prüfung der bisher nur aus den wenigen eingangs angeführten Analysen abgeleiteten Anschauung, nach der in jeder Zeolithverbindung vorläufig zwei bis drei Gruppen, Kern, Kieselsäure und meist auch Hydratwasser, zu unterscheiden sind, empfiehlt es sich, nunmehr unter Benutzung aller neueren Untersuchungen die Ergebnisse bezüglich jeder der einzelnen Gruppen zu vergleichen.

3. Das Verhältnis von Aluminium zu Calcium und Natrium.

Es wird allgemein angenommen, daß in den Zeolithen das Verhältnis $Al_2 : Ca$ und $Al_2 : Na_2$ stattfindet, erstens, weil dasselbe in vielen wasserfreien Silikaten, wie Orthoklas, Albit, Anorthit, Leucit, gefunden wurde, zweitens, weil die aus den Beobachtungen berechneten Zahlen sich meistens wenig von jenem Verhältnis unterscheiden und die Abweichungen sowohl im positiven wie im negativen Sinne eintreten. Schon ein Blick auf die vorher angeführten Daten bestätigt das Gesagte, auch in dem Falle stärkerer Abweichungen in anderen Beobachtungsresultaten zeigt sich die gleiche Art der Schwankung um die genannten Verhältnisse. Es kommt aber doch häufiger vor, daß die Zahl für Calcium und Alkalien unter der von obiger Annahme geforderten bleibt, als daß sie dieselbe übertrifft. Als Grund dafür kann angeführt werden, daß, wie schon erwähnt wurde, die Bestimmung des Natriums leicht etwas zu gering ausfällt, zuweilen wohl auch die Bestimmung des Lithiums versäumt wurde, daß ferner für Aluminium, besonders

in den älteren Analysen, ein etwas zu großer Wert gefunden wurde, weil die zweite Fällung der Tonerde unterblieb. Der Beobachtungsfehler in Aluminium, wenn für dieses 2 angesetzt wird, wirft sich auf die Zahlen aller übrigen Stoffe. Wenn also der Wert für Al zu groß gefunden wurde, so erscheint die Zahl für Calcium und Alkalien zu klein, ebenso erscheinen dann die Zahlen für Si und H kleiner, als dieselben bei richtiger Bestimmung der Tonerde sein würden.

Es wäre aber doch möglich, daß in der Kernverbindung Wasserstoff enthalten ist, wofür der Hydronephelit (Ranit) ein Beispiel.

	Si	Al	Na	H
Hydronephelit......	1·94 :	2 :	1·35 :	4·38
Ranit	2·07 :	2 :	1·76 :	4·13

Hier wurde von Clarke angenommen, daß statt des Natriums, das gegenüber dem Verhältnis $Al_2 : Na_2$ abgeht, Wasserstoff in die Kernverbindung eintrete. Da jedoch die beiden Analysen an derben Stücken eines Zersetzungsproduktes ausgeführt sind, deren Gleichartigkeit und Reinheit nicht sicher ist, so kann die Abweichung von jenem Verhältnis auch durch eine Beimischung von Aluminiumhydroxyd (Diaspor, Hydrargillit) erklärt werden.

In der Tat beobachteten Scheerer und Thugutt[1] eine solche Beimengung und berechnete letzterer auf Grund seiner Versuche mit Hydronephelit in diesem eine Zusammensetzung aus ungefähr 83 % Natrolith, 15 % Hydrargillit und 2 % Diaspor.

Immerhin erscheint jene Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daher in den Fällen, da die Zahl für Calcium und Natrium unter dem durch Aluminium geforderten Betrage bleibt, zu erwägen wäre, ob ein größerer Fehler in diesen Bestimmungen anzunehmen sei oder nicht. In dieser Beziehung möchte ich aber, bevor ich zur Berechnung der einzelnen Analysen schreite, schon berichten, daß aus allen Analysen, die an reinem Material angestellt wurden und in denen bloß geringe Beobachtungsfehler anzunehmen sind, das gefundene Verhältnis von Aluminium zu Calcium und Alkalien sich nahezu genau dem genannten entsprechend ergibt.

[1] Jahrb. f. Min., 1910, I, 25.

Somit liegt kein zwingender Grund vor, von der Annahme, daß in den Zeolithen immer die Verhältnisse $Al_2 : Ca$ und $Al_2 : Na_2$ stattfinden, abzugehen. In der Folge werde ich demnach solche Analysen, die eine starke Abweichung von dieser Norm darbieten, nicht dazu benutzen, die hier anzunehmenden Verbindungen zu berechnen.

Innerhalb der Geltung des vorgenannten Verhältnisses macht sich in den Zeolithen eine gegenseitige Vertretung von Leichtmetallen bemerkbar.

Nicht selten zeigt sich, daß statt des Calciums eine äquivalente Menge Natrium, auch Kalium in die Verbindung tritt, ohne daß die übrigen Verhältnisse sich wesentlich ändern und ohne daß die Krystallform erheblich geändert erscheint. So in den rhomboedrischen Zeolithen:

	Si	Al	Ca	Na	H	*a* : *c*
Gmelinit Zdarek . .	4·219 :	2 :	0·122 :	1·574 :	11·82	1 : 1·0860
Chabasit Paltauf . .	4·015 :	2 :	0·949 :	0·103 :	11·47	1 : 1·1017

Werden hier statt des Natriums die äquivalenten Mengen Calcium eingesetzt, so ergeben sich die Verhältnisse 2 Al : 0·994 Ca und 2 Al : 1·001 Ca.

Man pflegt die Vertretung von Ca durch Na_2 in den Zeolithen allgemein anzunehmen, also eine Isomorphie eigener Art zuzugeben, wie sie in den wasserfreien Silikaten, mit welchen die Zeolithe oft verglichen werden, nicht beobachtet wird. Vergleicht man die Komponenten der Plagioklase:

$$Si_2Al_2CaO_8 = Si_2Al_2CaO_8$$
$$2\,Si_3AlNaO_8 = Si_2Al_2Na_2O_8 . Si_4O_8,$$

welche isomorphe Mischungen geben, so ist zwar in der einen Komponente die Gruppe Al_2Ca, in der anderen Al_2Na vorhanden, jedoch sind diese mit sehr verschiedenen Mengen von Siliciumdioxyd verbunden und dem Natrium folgt eine bestimmte und größere Menge der letzteren.

Ein solches Verhalten des Natriumsilikats gegenüber dem Calciumsilikat wird in den isomorphen Mischungen der Zeolithe niemals wahrgenommen, daher die bisweilen geäußerte

Ansicht, daß die Zeolithe als Feldspathydrate betrachtet werden können, keineswegs gerechtfertigt ist.

Der von Streng unternommene Versuch,[1] die Zusammensetzung der Chabasite durch Annahme der vier Silikate

$$Si_2Al_2CaH_8O_{12},\ Si_3AlNaH_8O_{12},\ Si_2Al_2Na_2H_8O_{12}\ \text{und}\ Si_6Al_2CaH_{16}O_{24}$$

darzustellen, könnte als hierhergehörig angesehen werden, allein die vorletzte der angenommenen Komponenten wäre als ein Nephelin zu bezeichnen und die letzte entspricht keinem Feldspat.

Zeolithe, in denen das Kalium überwiegt, sind selten. Das Kalium tritt meist nur ergänzend neben Calcium und Natrium oder auch Barium auf. Im ganzen spielt es dieselbe Rolle wie das Natrium. Ein Beispiel dürfte genügen.

	Si	Al	Ca	Na	K	H
Phillipsit Nidda, Fresenius	3·783 :	2 :	0·687 :	0·099 :	0·550 :	8·930
Phillipsit Aci Castello, Fresenius	3·701 :	2 :	0·315 :	1·096 :	0·269 :	9·657

Nach Umrechnung von Natrium und Kalium auf die äquivalenten Mengen Calcium ergeben sich hier die Verhältnisse 2 Al : 1·011 Ca und 2 Al : 1·002 Ca.

Schon vorher wurde dementsprechend von der Zusammenfassung der beiden Alkalien Gebrauch gemacht. Auch weiterhin wird das gleiche Verfahren befolgt werden.

Die Vertretung von Calcium durch Barium ist am deutlichsten in der Phillipsitreihe. Für Harmotom wird gewöhnlich das Achsenverhältnis

$$0·7031 : 1 : 1·2310 \qquad \beta = 55° 10'$$

und für Phillipsit

$$0·7095 : 1 : 1·2563 \qquad \beta = 55° 37'$$

angenommen.

---

[1] Ber. d. Oberhess. Ges. f. N., 16 (1877), 74.

Die Formähnlichkeit ist unverkennbar. Wird im Harmotom statt der geringen Menge von Calcium oder Magnesium die äquivalente Menge Barium angerechnet und werden die Alkalien zusammengefaßt, so werden erhalten die Zahlen:

	Si	Al	Ba	Na	H
Oberstein. Fresenius	5·069 :	2 :	0·8184 :	0·4213 :	10·83
Andreasberg Lemberg ...	4·939 :	2 :	0·8804 :	0·2605 :	10·65

Zwei Analysen von Phillipsiten geben nach Zusammenfassung der Alkalien:

	Si	Al	Ca	Na	H
Simiouse Barbier	4·817 :	2 :	0·493 :	1·012 :	10·24
Annerod II Fresenius ...	4·583 :	2 :	0·6898 :	0·5362 :	10·44

Die Verhältnisse von Aluminium zu Barium samt den äquivalenten Mengen der Alkalien sind für Harmotom 2 Al : 1·029 Ba und 2 Al : 1·011. Für die beiden Phillipsitanalysen berechnen sich 2 Al : 0·999 Ca und 2 Al : 0·958 Ca.

Dieser Vertretung entsprechend werden später die kleinen Mengen von Barium äquivalent zu Calcium gezogen.

Die erwähnten Vertretungen der Leichtmetalle vorausgesetzt, wird der Kernverbindung die Zusammensetzung $Si_2Al_2CaO_8$ oder $Si_2Al_2Na_2O_8$ zugeschrieben. Im freien Zustande sind dieselben als Anorthit und als Nephelin bekannt. Ich habe viele Berechnungen angestellt, um zu ermitteln, ob in allen Zeolithen dieselbe Kernverbindung oder ob deren mehrere anzunehmen seien, wobei sich ergab, daß der ersteren Annahme die größere Wahrscheinlichkeit zukommt. Demnach wird in der Folge jeder Zeolithmischung die vorgenannte Kernverbindung zugrunde gelegt.

Ich möchte mich aber ausdrücklich dagegen verwahren, daß mir die Ansicht zugeschrieben werde, in den Zeolithen sei Anorthit und Nephelin enthalten oder diese beiden seien als isomorph zu betrachten. Ich bemerke dies nicht ohne Grund, weil bei früheren Diskussionen derlei mißverständliche Auffassungen hervorgetreten sind.

4. Die übrigen Verhältnisse.

Von allen Zeolithen sind es nur wenige, denen ein konstantes Verhältnis aller Elemente zukommt. In den übrigen erscheint die Menge von Silicium und Wasserstoff gegenüber dem Aluminium variabel.

So z. B. schwanken beim Analcim, für den gewöhnlich die Verhältnisse $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$ angenommen werden, die gefundenen Zahlen zwischen folgenden Grenzen:

	Si		Al		Na		H
Plauen, Zschau	4·65	:	2	:	1·86	:	4·98

und

	Si		Al		Na		H
Eikaholmen, Brögger...	3·64	:	2	:	1·95	:	3·78

Wenn hier angenommen wird, daß normalerweise das Verhältnis Aluminium zu Natrium 2 : 2 sei, so ändern sich die übrigen Zahlen in der Art, daß Silicium und Wasserstoff gleichzeitig von dem ersten Endglied zum zweiten abnehmen.

Diese Tatsache hat Anlaß zu verschiedenen Mutmaßungen gegeben. Foote und Bradley,[1] die darauf aufmerksam machten, waren wohl auf dem richtigen Wege, als sie durch Annahme einer wechselnden Menge von freier Kieselsäure neben einer Kernverbindung eine Erklärung versuchten, die meiner eingangs erwähnten Ansicht entspricht. Für Desmin, dem gewöhnlich die Verhältnisse $Si_6Al_2CaH_{14}$ zugeschrieben werden, ergeben sich als weitest auseinanderstehende Verhältnisse:

	Si		Al		Ca		H
Gellivara, Bygdén	6·66	:	2	:	1·05	:	13·95
Berks Cty., Smith	5·33	:	2	:	1·00	:	12·88

Auch hier macht der Vergleich den Eindruck, als ob einer Kernverbindung verschiedene Mengen von Kieselsäure zugefügt wären. Für Phillipsit wurden die Extreme gefunden:

Simiouse, Barbier	4·82	:	2	:	1·00	:	10·24
Vallerano, Zambonini	3·03	:	2	:	1·07	:	8·69,

deren Vergleich ebenfalls zu einem derartigen Ergebnis führt.

[1] American Journ. of sc., 23 (1912). 433.

Um zu erkennen, worauf dieses Schwanken beruht, wird zuerst darauf Rücksicht zu nehmen sein, daß der Wassergehalt zum Teil der Kieselsäure oder Kieselsäuremischung, zum Teil dem Hydratwasser zukommt. Der letztere Teil ist in isomorphen Verbindungen als gleich anzunehmen, daher der Unterschied auf Rechnung der Kieselsäuren zu setzen ist. Als Beispiel können zwei Chabasite von vollkommen gleicher Krystallform dienen:

	Si	Al	Ca	H	
Wassons Bl. Steiger . . .	5·01	2	1·01	14·4	$Si_5Al_2CaH_{14}$
» » Zdarek . . .	4·85	2	0·99	14·0	
Table Mt. Hillebrand . .	4·07	2	0·97	12·75	$Si_4Al_2CaH_{12}$
Faröer, Bernert	4·00	2	1·06	11·89	

Der Unterschied SiH_2 rührt von der Zusammensetzung der Kieselsäuren her. Da für diese im ersten Chabasit Si_3H_6 anzunehmen ist, so bleiben für das Hydratwasser H_8 und die Gliederung beider wäre:

$$Si_3H_6 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_8$$
$$Si_2H_4 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_8,$$

wonach die Kieselsäuren $Si_3H_6O_9$ und $Si_2H_4O_6$ anzunehmen wären, die einander isomorph vertreten. Es ist aber, wie später bemerkt wird, wahrscheinlicher, daß die Kieselsäure $Si_3H_6O_9$ aus $Si_4H_8O_{12}$ und $Si_2H_4O_6$ zusammengesetzt ist, daher für die beiden Chabasite

$$\frac{1}{2} Si_4H_8 \cdot \frac{1}{2} Si_2H_4 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_8$$

und

$$Si_2H_4 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_8$$

zu schreiben wäre, also im ersteren eine Mischung zweier Kieselsäuren, im zweiten eine einfache anzunehmen wäre.

Aus der Phillipsitreihe können die Beispiele entnommen werden:

Ph. Limburg, Fresenius.	4·78 : 2 : 0·95 : 11·28	$Si_5Al_2CaH_{11}$
Harmotom An. Lemberg	4·94 : 2 : 1·01 : 10·65	
Ph. Nidda, Fresenius ..	3·78 : 2 : 1·01 : 8·94	$Si_4Al_2CaH_9$
» Eulenb. Zdarek	3·95 : 2 : 0·93 : 8·95	

Der Harmotom ist der Form nach dem Phillipsit sehr ähnlich, Ca wird hier durch Ba vertreten. Für Hydratwasser bleibt in beiden Fällen H_6. Es ergibt sich die Gliederung

$$Si_3H_5 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$
$$Si_2H_3 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

Die erstlich berechnete Kieselsäure liegt zwischen Si_4H_8 und Si_2H_2, die zweite zwischen Si_2H_4 und Si_2H_2. Demnach wären die beiden Mischungen:

$$\frac{1}{2}Si_4H_8 \cdot \frac{1}{2}Si_2H_2 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

$$\frac{1}{2}Si_2H_4 \cdot \frac{1}{2}Si_2H_2 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

Zwei Heulandite lieferten die Verhältnisse:

Teigarhorn, Baschieri	6·55 : 2 : 1·18 : 11·69
Berufiord, Lemberg	5·52 : 2 : 1·00 : 10·48,

die sehr nahe folgender Gliederung entsprechen:

$$Si_{4\cdot5}H_{5\cdot5} \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$
$$Si_{3\cdot5}H_{4\cdot5} \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

Die Rechnung führt dazu, die Gegenwart von drei verschiedenen Kieselsäuren anzunehmen:

$$\frac{1}{4}Si_6H_6 \cdot \frac{1}{4}Si_4H_8 \cdot \frac{1}{2}Si_4H_4 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

$$\frac{1}{8}Si_4H_8 \cdot \frac{5}{8}Si_4H_4 \cdot \frac{2}{8}Si_2H_4 \,.\, Si_2Al_2Ca \,.\, H_6$$

Die Zahl der anzunehmenden Kieselsäuren ist auf drei beschränkt. Da die Analyse bloß drei Zahlen,

nämlich jene für Si, Al, H liefert, jene für Ca und Na schon in der für Al enthalten ist, so lassen sich aus den Verhältnissen der Analyse immer nur höchstens drei Werte als Koeffizienten der Kieselsäuren berechnen.

5. Die Gliederung der Zeolithverbindungen.

In jeder dieser Verbindungen wären nach der vorigen Ableitung vorläufig zwei bis drei Glieder anzunehmen. Der Natrolith bestünde bloß aus dem Kern und einer Kieselsäure, die meisten übrigen Zeolithe außerdem aus Hydratwasser, das einer weiteren Gliederung harrt. Jedes Glied erscheint in sich abgeschlossen, doch muß eine Bindung der Glieder vorhanden sein, die nach der früheren Auffassung, welche nur Hauptvalenzen kennt, sich oft nicht erklären läßt.

A. Werner hat durch seine Theorie der komplexen Verbindungen eine Idee zur Geltung gebracht, die, wie ich glaube, auch zur Deutung und chemischen Klassifikation der mannigfaltigen Silikate führen wird. Viele Silikate sind nicht einfache Verbindungen, sie bestehen vielmehr aus Gruppen, die so zusammengefügt sind, daß die Bindung häufig durch Nebenvalenzen stattfindet. Durch Vergleichung solcher Verbindungen höherer Ordnung werden sich mehrere Typen ergeben, deren jeder ein bestimmtes Gesetz des Aufbaues erkennen läßt.

Die verschiedene Art der Bindung der Elemente in den Zeolithen kann durch einige Beispiele angedeutet werden, deren Erläuterung später erfolgt.

Natrolith	$Si\,H_4O_4$	. $Si_2Al_2Na_2O_8$
Analcim	$Si_2H_4O_6$	. $Si_2Al_2Na_2O_8$
Skolezit	$Si\,H_4O_4$	. $Si_2Al_2CaO_8\ OH_2$
Desmin	$Si_4H_8O_{12}$	. $Si_2Al_2CaO_8\ OH_2 + 2\,Aq$
Chabasit	$Si_2H_4O_6$	. $Si_2Al_2CaO_8O_2H_4 + 2\,Aq$
Gismondin	H_2O	. $Si_2Al_2CaO_8O_2H_4 + Aq$

Eine Regel für die Art der Bindung dieser Gruppen läßt sich wohl noch nicht angeben, bevor wenigstens für die wichtigsten Silikate eine gesetzmäßige Art der Gruppierung erkannt ist.

Zuweilen stellt sich eine andere Art der Gruppierung heraus, wenn der Versuch gemacht wird, die Verteilung der Elemente in dem Krystallgitter anschaulich zu machen. Hier gilt es nicht in erster Linie, die durch Haupt- und Nebenvalenzen hervorgerufenen Bindungen, sondern eine räumliche Verteilung der Atome darzustellen, die oft eine andere Formelsumme als die bisher übliche beansprucht, wobei zu berücksichtigen ist, daß eine Molekulargröße im früheren Sinne nicht in Betracht kommt.

Jene Silikate, die ein heterogenes Element oder eine solche Gruppe in der Verbindung enthalten, eignen sich vor allen zur Erkennung des Atomgefüges, z. B. die tesseralen Minerale der Sodalithreihe,[1] die der Formel $X.3\,SiAlNaO_4$ entsprechen, wo unter X die Salze $NaCl$, Na_2SO_4 und $CaSO_4$ zu verstehen sind. Ich darf hier wohl an meinen Versuch, eine Beziehung zwischen chemischer Zusammensetzung und Krystallform zu finden,[2] erinnern. Dort wurde auf die wiederholte Wahrnehmung hingewiesen, daß holotesserale und trigonale Verbindungen oft dem Typus $P:3\,Q$ folgen. In der Sodalithreihe wären drei Gruppen $SiAlNaO_4$ mit einer Mol. Salz zu einem Verbande vereinigt, der in dem Krystallgitter acht verschiedene Stellungen einnimmt.

Auf den gleichen Typ läßt sich der als normal betrachtete Analcim beziehen, dem sowohl eine monokline als eine tesserale Form zukommt. Statt der üblichen $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$ würde die Formel $SiH_2O_3.SiAlNaO_4$, im zweiten die Anordnung $Si_3H_6O_9.3\,SiAlNaO_4$ die Beziehung der Form und der Zusammensetzung andeuten. Auch für Chabasit, Gmelinit läßt sich einerseits die Bildung monokliner Teilkrystalle, andrerseits die Neigung zur trigonalen Sammelform durch die Formeln zur Anschauung bringen. Ob nun die eine oder die andere Art der Darstellung gewählt wird, bleibt die angenommene Gliederung in Kern, Kieselsäure und Hydratwasser bestehen.

Die Bindung der Kieselsäure an den Kern ist eine innige, auch wenn der letztere schon Wasserstoff enthält wie im

[1] Vgl. Silvia Hillebrand, Chem. Konstit. d. Sodalith- u. Nephelingruppe. Diese Sitzungsber., 119, Abt. I (1910), 775.

[2] Tschermak's Min. u. petr. Mitt., her. v. Becke, 22 (1903), 393.

Chabasit. Im übrigen ist eine schwächere Bindung anzunehmen, die auch noch abgestuft sein kann.

Die Komponenten der Zeolithverbindung üben einen verschiedenen Einfluß auf das Gesamtverhalten derselben. Jede Komponente dürfte sich ähnlich verhalten wie im freien Zustande, ihre Wirkung wird jedoch durch den Grad der Bindung verändert erscheinen. Es ist demnach für die richtige Beurteilung des Gesamtverhaltens erforderlich, die Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu kennen.

6. Die Kieselsäuren.

Wenn Silikate des Typus SiM_2O_4 durch Salzsäure zersetzt werden, so scheiden sie ein Gel ab, das bei Anwendung verdünnter Säure in scheinbarer Lösung bleibt, allmählich koaguliert und später fest wird. Anfangs enthält es noch viel Wasser. Beim Trocknen des Präparats bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers eine große. Dieselbe nimmt allmählich ab und zeigt einen plötzlichen Abfall — den Knickpunkt der Verdampfungskurve — in dem Augenblick, da die Zusammensetzung dem Verhältnis SiH_4O_4 entspricht.[1] Im Laufe der weiteren Emanation des Wassers wird noch eine zweite weniger deutliche Hemmung der Geschwindigkeit bemerkt, wenn das Präparat die Zusammensetzung SiH_2O_3 besitzt.

J. M. van Bemmelen hat diese beiden Knickpunkte schon früher durch Tensionsbestimmungen an der aus Wasserglas erhaltenen Kieselsäure erkannt, jedoch wegen Unreinheit des Präparats die zugehörige Zusammensetzung nicht genau zu bestimmen vermocht.[2]

Ist das ursprüngliche Silikat vom Typus $SiMO_3$, so zeigt das daraus erhaltene Gel ähnliche Eigenschaften wie das vorher genannte, jedoch ist schon bei der Abscheidung in

---

[1] Die scheinbare Ausnahme bei dem Silikat $SiMg_2O_4$ hat sich dahin aufgeklärt, daß auch hier das normale Verhalten eintritt, wenn nicht konzentrierte, sondern verdünnte Säure angewandt wird. Diese Sitzungsber., 125, Abt. 1 (1916), 3.

[2] Die Absorption. Her. v. Dr. Wo. Ostwald, 1910, p. 212 u. ff.

der Form von Flocken die Verschiedenheit zu erkennen. In Säuren ist es merklich löslich. Beim Trocknen ereignet sich iene Hemmung bei der Zusammensetzung SiH_2O_3.

Kommt dem ursprünglichen Silikat eine höhere Zusammensetzung zu, wie Si_2CaMgO_6, so entsteht ein Gel mit dem vorigen Verhältnis, für das jedoch die höhere Zusammensetzung $Si_2H_4O_6$ anzunehmen ist.

Ich habe die Analogie des Verhaltens der Kieselgele mit jenem der krystallisierten Hydrate hervorgehoben[1] und davon ausgehend für diese Hydrogele eine Zusammensetzung abgeleitet, die einer bestimmten Kieselsäure entspricht. Auf Grund vieler von mir und meinen Mitarbeitern ausgeführten Versuche habe ich die Ansicht ausgesprochen,[2] daß aus jedem Silikat bei der Zersetzung mit Salzsäure jene Kieselsäure abgeschieden wird, von der das Silikat sich theoretisch ableitet.[3]

Bezüglich der Auffassung der chemischen Natur der genannten Gele sind die Meinungen verschieden. Ich habe dieselben anfänglich als freie Säuren betrachtet und die eine als Orthokieselsäure SiH_4O_4, die andere als Metakieselsäure SiH_2O_3 aufgefaßt, solche, die sich in fester Form abscheiden, als Polykieselsäuren, wie $Si_2H_4O_6$, $Si_4H_8O_{12}$ usw.

Nach einer anderen Auffassung sind dieselben keine Säuren, sondern Hydrate und wären demzufolge $SiO_2 . 2\,H_2O$, $SiO_2 . H_2O$, $Si_2O_4 . 2\,H_2O$ usw. zu schreiben. Im vorigen wie in diesem Falle wäre das Wasser chemisch gebunden. Die dritte Meinung geht dahin, eine chemische Bindung zu leugnen und diese Gele als Absorptionsverbindungen hinzustellen. Die bestimmten Verhältnisse von Siliciumdioxyd und Wasser wären mehr zufällige und nur durch eine hypothetische Struktur

[1] Diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 743; Monatshefte f. Chemie, 38, Heft IX, 1087.

[2] Künstlich dargestellte Kieselsäuren. Handbuch der Mineralchemie, h. v. Dölter, Bd. II, Heft 2, p. 223.

[3] Die von O. Mügge, Löwenstein und M. Theile dagegen erhobenen Einwürfe wurden von mir als nicht berechtigt erkannt. Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 67 (1914), 300; diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 779.

bedingt.[1] Nach dieser Vorstellung würde man die Zusammensetzung durch $SiO_2 + n H_2O$ ausdrücken. Es ist hier nicht der Ort zur Entscheidung, welche Auffassung den Vorzug verdiene. Ich werde aus Gründen der Einfachheit die erste Schreibweise beibehalten und die genannten Gele als freie Säuren bezeichnen.

Das Verhalten der Kieselsäuren ist verschieden. Eine deutliche Krystallform ist bisher noch nicht beobachtet worden. Himmelbauer's Zusammenstellung der bezüglichen Angaben[2] läßt erkennen, daß noch keine sicheren Beobachtungen vorliegen.

Das Gel von der Zusammensetzung SiH_4O_4 beim Knickpunkte zeigt mannigfache Absorptionserscheinungen. Mit Methylenblau zusammengebracht, nimmt es eine schwarzblaue Färbung an, absorbiert also eine große Menge von dem Färbemittel. Nach van Bemmelen absorbiert es Luft, Wasser, Alkohol, Jod, Kohlenwasserstoffe etc.[3] Nach meinen Beobachtungen auch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und andere Dämpfe. Beim Trocknen erfährt es nach den Beobachtungen van Bemmelen's einen Abfall der Tension, wenn es annähernd die Zusammensetzung SiH_2O_3 zeigt.

Das Gel, welches beim Knickpunkte die Zusammensetzung SiH_2O_3 besitzt (Metakieselsäure), bildet eine durchscheinende Masse, die Absorptionserscheinungen von geringerer Stärke zeigt als das Gel SiH_4O_4. Es wird durch Methylenblau tief berlinerblau gefärbt.

Die Gele, welche nicht die Beschaffenheit der beiden vorigen zeigen, bilden nach der Zersetzung der Zeolithe durch Säuren ein Pulver von der Form des ursprünglichen Silikats. Sie werden aber auch in der Gestalt von durchsichtigen Blättchen erhalten, wenn Dünnschliffe oder Spaltblättchen des Zeoliths in Salzsäure gelegt werden. Dann läßt sich das

[1] R. Zsigmondy, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 71 (1911), 356.

[2] Allgemeines über Kieselsäuren. Handbuch der Mineralchemie von Dölter, Bd. 2 (1913), 201.

[3] Die Absorption, h. v. Dr. Wo. Ostwald, 1910, p. 265 u. ff.; M. Theile. Mitt. d. Min.-petrogr. Instituts Leipzig, 1913, Nr. 62.

Fortschreiten der Umwandlung des Silikats in ein Gel gut beobachten.[1] Das gereinigte Endprodukt stellt, wenn es nicht zerfallen ist, ein festes durchsichtiges Gel dar, das eine schwache Doppelbrechung zeigt.

Rinne hat solche Präparate untersucht[2] und an den aus Desmin und Heulandit erzeugten eine optische Orientierung beobachtet, welche den Zusammenhang derselben mit dem ursprünglichen Umriß deutlich erkennen läßt.

Die Schrumpfung, die hier eintritt, läßt sich einigermaßen abschätzen, wenn man das ursprüngliche Volum des Zeoliths und des daraus entstehenden Gels beim Knickpunkte des letzteren vergleicht.

Ist D die Dichte des Zeoliths, also das Volum von 100 Gewichtseinheiten desselben $V_1 = 100/D$, ferner S dessen SiO_2-Gehalt in Prozenten und s der prozentische SiO_2-Gehalt des Gels beim Knickpunkte, so ist die Menge des aus 100 Gewichtsteilen des Zeoliths entstandenen Gels $100\,S/s$. Wenn endlich ∂ die Dichte des Gels beim Knickpunkte, so ist das Volum desselben $V_2 = 100\,S/\partial s$.

Für einige Zeolithe, deren Analysen eingangs mitgeteilt wurden, stellt sich die Rechnung wie folgt:

	D	S	s	∂	V_1	V_2	$V_1 - V_2$
Chabasit	2·093	46·78	77·0	1·80	47·8	33·8	14
»	2·121	48·16	77·0	1·80	47·2	34·8	12·4
Acadial.	2·081	50·62	77·0	1·80	48·1	36·5	11·6
Phillipsit	2·186	48·86	77·0	1·80	45·8	35·3	10·5
Heulandit	2·104	58·03	79·0	1·85	47·5	39·7	7·8
Analcim.	2·270	53·83	77·0	1·80	44·0	38·8	5·2
»	2·261	55·94	77·0	1·80	44·2	40·4	3·8
Natrolith	2·254	47·40	62·6	1·576	44·4	48·0	−3·6
Skolezit	2·289	46·04	62·6	1·576	43·7	46·7	−3·0

Beim Chabasit stellt sich bei der Zersetzung eine sehr starke Schrumpfung ein, daher es erklärlich wird, daß das Präparat schon an den Rändern einreißt und sich zerteilt.

[1] Diese Sitzungsber., 112, Abt. I (1903), 355.

[2] Zentralbl. f. Min., 1902, p. 594.

Beim Heulandit ist die Schrumpfung nur halb so groß. Die Ränder halten zusammen. Weil infolge des Zwillingsbaues die einander berührenden Teile sich ungleich zusammenziehen, so kann eine orientierte Spannung entstehen. Beim Analcim ist die Schrumpfung gering, doch bekommt das Präparat feine Risse. Aus Natrolith und Skolezit entsteht bei der Zersetzung ein Gel, dessen Volum größer ist als das ursprüngliche. Daraus folgt eine Quellung, die beim Einlegen einer Natrolithnadel in Säure beobachtet werden kann.

Die aus Blättchen von Heulandit, Desmin erhaltenen Kieselgele sind Krystallen ähnlich, da sie, von der Schrumpfung abgesehen, die ursprüngliche Krystallform und eine bestimmte optische Orientierung darbieten. Sie sind aber ebensowenig Krystalle wie der Schillerspat, Villarsit oder wie die gebleichten Biotite oder die aus Biotit, Chlorit nach Behandlung mit Säure gewonnenen Kieselgele, die alle eine bestimmte optische Orientierung zeigen, denn es fehlt ihnen etwas Wesentliches: die Ursprünglichkeit der inneren Struktur und deren ursprünglicher Zusammenhang mit der äußeren Form. Sie sind Pseudomorphosen mit mehr oder weniger gleichartiger Anordnung der Teilchen.

Wiener und Ambronn[1] haben darauf hingewiesen, daß sowohl durch den Wechsel von Schichten als durch die gleichförmige Anordnung von Teilchen verschiedener Brechbarkeit eine Doppelbrechung und im letzteren Falle eine bestimmte optische Orientierung hervorgerufen werden kann. In dem festen Gel, das aus Desmin, Heulandit u. a. entsteht, sind, wie später gezeigt wird, oft zweierlei Kieselsäuren in regelmäßiger Verteilung anzunehmen, wonach abgesehen von einer Spannung die optische Orientierung in solchen Gelen erklärlich wird.

Den pulverigen Kieselgelen kommt eine Absorptionsfähigkeit jedoch in geringerem Grade zu als den vorigen. Durch Methylenblau werden sie berlinerblau, hellblau bis blaßblau gefärbt.

[1] Zeitschr. f. Kryst. v. Groth, 52 (1913), 48; Kolloid-Zeitschr., 18, Heft 3, p. 90.

Alle bisher besprochenen Kieselgele zeigen nach starker Entwässerung die Absorptionserscheinungen in viel höherem Grade als zuvor, am meisten jenes Gel, das beim Knickpunkte die Zusammensetzung SiH_4O_4 besitzt.[1] Gase, Dämpfe, Wasser, Lösungen, verschiedene Flüssigkeiten und Färbemittel werden in großer Menge verschluckt.

Die getrockneten Gele der letzteren Art zerspringen bei der Befeuchtung mit Wasser mehr oder weniger heftig und es entwickeln sich aus den entstehenden Klüften zahlreiche Gasblasen.[2]

Nach Entwässerung bis zu einem geringen Wassergehalt wird beim Befeuchten eine beträchtliche Wärmemenge frei, die 3·8 bis 5·69 Kalorien beträgt.[3]

Die Kieselgele sind in einer beständigen Umwandlung begriffen. Durch längeres Liegen unter Wasser ebenso an der Luft werden ihre Eigenschaften verändert. Wird ein solches Gel bei gewöhnlicher Temperatur teilweise entwässert und wiederum feuchter Luft ausgesetzt, so zeigt sich seine Tension im allgemeinen vergrößert.

Van Bemmelen beobachtete[4] an dem aus Wasserglas erhaltenen Gel, das wiedergewässert worden, eine Tension, die bis nahe der Zusammensetzung SiH_2O_3 der ursprünglichen glich, bei weiterer Wasseraufnahme jedoch ebenso wie die Geschwindigkeit der Emanation vergrößert erschien. Durch die Wiederwässerung zerspringt, wie schon gesagt wurde, das Gel und es ist anzunehmen, daß die Zerklüftung bis zur Grenze stattfindet, wodurch die Aufnahmsfähigkeit für Wasser sich erhöht.

Durch das Trocknen ist eine neue Struktur, eine neue Modifikation des Gels entstanden und es wäre nicht richtig,

---

[1] Bachmann, Zeitschr. f. anorgan. Chemie. 79 (1912), 202; Zsigmondy, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 71 (1911), 356.

[2] Van Bemmelen, Die Absorption, p. 327; Tschermak, diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 799.

[3] Van Bemmelen, Die Absorption, p. 408. Hier wird auch zitiert Gore, Phil. Mag., 37 (1894), 306; Tschermak, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 63 (1909), 260.

[4] L. c.

den Verlauf so darzustellen, als ob die späteren Erscheinungen sich noch auf das ursprüngliche Gel bezögen.

7. Der Kern.

Früher wurde schon bemerkt, daß aus der Zusammensetzung jener Zeolithe, die am wenigsten freie Kieselsäure aufweisen, als Komponenten ein

Calciumsilikat . . . . . . $Si_2Al_2CaO_8$

und ein

Natriumsilikat . . . . . . $Si_2Al_2Na_2O_8$

abgeleitet werden können. Das erste gleicht bezüglich der empirischen Formel dem Anorthit, das zweite dem Hauptbestandteil des Nephelins. Jedes der beiden Silikate kann aber in drei isomeren Modifikationen auftreten.

Erstens als Orthosilikat mit den Strukturen:[1]

$$\mathrm{Ca-Si}\genfrac{}{}{0pt}{}{-\mathrm{Al}=}{=\mathrm{Al}-}\mathrm{Si}- \qquad \mathrm{Na-Si}\genfrac{}{}{0pt}{}{-\mathrm{Al}=}{=\mathrm{Al}-}\mathrm{Si-Na},$$

in welchem Falle bei der Zersetzung durch Säuren bei gewöhnlicher Temperatur Orthokieselsäure SiH_4O_4 abgeschieden würde.

Zweitens können diese Verbindungen Metasilikate darstellen, welchen die Strukturen

$$\overline{\mathrm{Si}}=\mathrm{Al-Ca-Al}=\overline{\mathrm{Si}} \quad \text{und} \quad \overline{\mathrm{Si}}\left\langle\begin{matrix}\mathrm{Na}\\ |\\ \mathrm{Al}\\ \mathrm{Al}\\ |\\ \mathrm{Na}\end{matrix}\right\rangle\overline{\mathrm{Si}}$$

zukämen und die bei der Zersetzung unter den vorgenannten Umständen Metakieselsäure SiH_2O_3 liefern würden.

Endlich können dieselben bei gleicher empirischer Zusammensetzung sich von der Kieselsäure $H_2=Si=Si=H_2$ ableiten, wonach ihnen die Strukturen:

$$\mathrm{Ca-Al=Si=Si=Al-} \quad \text{und} \quad \mathrm{Na-Al=Si=Si=Al-Na}$$

---

[1] Das Sauerstoffatom —O— wird hier durch einen Strich — ausgedrückt.

zuzuschreiben wären und bei der Zersetzung die daraus entstehende Kieselsäure in fester Form zurückbleiben würde mit der Zusammensetzung $Si_2H_4O_6$.

Bei dem Versuch einer Gliederung der wasserreichen Zeolithe gelangt man bisweilen dazu, der Kernverbindung einen Wassergehalt zuzuschreiben, entweder 1 Mol oder 2 Mol Wasser. Diese können dem Kern durch Nebenvalenzen zugefügt sein, doch steht es frei, diese Bindung durch Hauptvalenzen zu erklären. Bei Annahme einer Anlagerung von H_2O oder $2\,H_2O$ wären die Strukturen für den Kern als Orthosilikat

$$\mathrm{Ca{=}Si}\begin{array}{c}\mathrm{Al{=}}\\ \mathrm{-Al-}\\ |\\ \mathrm{H}\end{array}\mathrm{Si\quad H} \qquad\qquad \mathrm{Ca{=}Si}\begin{array}{c}\mathrm{H}\\ |\\ \mathrm{-Al-}\\ \mathrm{-Al-}\\ |\\ \mathrm{H}\end{array}\mathrm{Si{=}H_2}$$

und in dem Falle, als im Kern ein Disilikat vorläge:

$$\mathrm{Ca{=}Si{=}Si}\begin{array}{l}\mathrm{-\overline{Al}}\\ \mathrm{-Al{=}H_2}\end{array}\cdot \qquad\qquad \mathrm{Ca{=}Si{=}Si}\begin{array}{l}\mathrm{-Al{=}H_2}\\ \mathrm{-Al{=}H_2}\end{array}$$

und entsprechend für die Natrium-Aluminiumsilikate, wenn Ca durch Na_2 ersetzt gedacht wird.

Bei der letzteren Betrachtungsweise muß aber für die wasserhaltige Kernverbindung ein ganz anderer Bau angenommen werden als für die wasserfreie, wozu in dem gesamten Verhalten der hierhergehörigen Zeolithe kein Grund vorliegt. Es ist daher eine Anlagerung von Wasser durch Nebenvalenzen als wahrscheinlicher zu betrachten.

8. Das Hydratwasser.

Viele Versuche mit Salzhydraten und einfachen Hydraten haben gezeigt, daß die Geschwindigkeit der Wasserabgabe bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb derselben Hydratationsstufe konstant bleibt, obwohl zu Anfang und zu Ende sich öfter Abweichungen von der Konstanz der Geschwindigkeit und der Tension bemerklich machen. Beim Übergang von

einer Stufe zur nächst niederen tritt in der Mehrzahl der Fälle ein plötzlicher Abfall ein und nach Erreichung der nächsten Stufe herrscht wiederum jene Konstanz.[1] Auch bei Anwendung höherer Temperaturen zeigen sich die gleichen Erscheinungen. F. Rinne hat dies für Bariumchlorid und Kupfervitriol nachgewiesen.[2]

In einem Falle, beim Kalihydrat $KHO.2\,H_2O$, wurde jedoch von H. Bolte[3] bei gewöhnlicher Temperatur nach Entweichen der ersten Mol. Wasser eine Zwischenstufe der Tension beobachtet, wodurch dieser Abfall gemildert erschien. Wohl mit Recht wurde hier eine molekulare Umlagerung als Ursache betrachtet. Weiterhin wurde auch das Verhalten einiger Kohlenstoffverbindungen wie das Ceroxalat $Ce_2(C_2O_4)_3.10\,H_2O$ bekannt, die bei der Wasserabgabe keine Abstufung des Wassergehaltes erkennen lassen, obwohl die Tension und die Emanationsgeschwindigkeit nach Erreichung des niedrigeren Wassergehaltes viel geringer sind als vorher.[4] Bei der Entwässerung solcher Salzhydrate dürften, wie Tammann bemerkte, die Hydratationszustände ineinander übergreifen.

Wenn demnach bei wasserreichen Verbindungen, wie es viele Zeolithe sind, eine Abstufung des Wassergehaltes nicht durch einen jähen Abfall der Tension und der Emanationsgeschwindigkeit erkennbar ist, so wäre es nicht gerechtfertigt, zu glauben, daß darin kein Hydratwasser enthalten sei.

9. Zeolithe und Kieselgele.

Eine Eigenschaft, welche den bisher bekannten Zeolithen mit Ausnahme des Laumontits zukommt, ist diese, trotz eines beträchtlichen Wasserverlustes klar und durchsichtig zu bleiben.[5] Diese Eigenschaft bieten aber auch die Kieselgele dar, sowohl

---

[1] Diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 743.

[2] Jahrb. f. Min., 1899, I, 1.

[3] Zeitschr. f. phys. Chemie, 80 (1912), 338.

[4] E. Löwenstein, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 63 (1909), 69; G. Tschermak, diese Sitzungsber., 121, Abt. IIb (1912), 779; G. Tammann, Wiedemann's Ann. d. Phys., 63 (1897), 16.

[5] G. Tammann, Zeitschr. d. phys. Chemie, 27 (1898), 323.

jenes, das aus Orthosilikaten gewonnen wird,[1] als jenes wasserärmere, das in der Form durchsichtiger Blättchen aus Desmin, Heulandit u. a. nach Entfernung der Metalloxyde erhalten werden kann.[2] Das optische Verhalten dieses und mancher Zeolithe ist ein ähnliches und die abnormen Erscheinungen der letzteren zeigen deutliche Beziehungen auf die Kieselgele. An mehreren entwässerten Zeolithen wurde die Beobachtung gemacht, daß sie beim Befeuchten mit Wasser zerspringen, dabei sich erwärmen und aus den Klüften viele Gasblasen entwickeln.[3]

Ein gleiches Verhalten wurde vorher bezüglich der entwässerten Gele beschrieben. Auch die Erscheinung, daß die ziemlich stark entwässerten Zeolithe aus feuchter Luft wiederum Wasser aufnehmen bis zur Wiedererlangung des ursprünglichen Wassergehaltes und auch darüber hinaus,[4] ist diesen und den Kieselgelen gemein. Auf die Ähnlichkeit des Verhaltens der Zeolithe und der Gele wurde schon von verschiedenen Autoren, wie van Bemmelen,[5] Tammann,[6] Zambonini[7] hingewiesen.

Durch viele und mannigfaltige Versuche wurde die große Absorptionsfähigkeit der ziemlich stark entwässerten Zeolithe dargetan. Die Aufnahme von verschiedenen Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten, wie Ammoniak, Luft, Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure,[8] Brom, Alkohol, Äther,[9] Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform,[10] aber auch von Farbstoffen, Jod, Quecksilber, Schwefel, Zinnober, Kalomel[11] wurde beobachtet. Zuweilen wurde die Änderung der Lichtbrechung und der optischen Orientierung, auch das Eintreten von

[1] Van Bemmelen, Die Absorption, p. 230.

[2] F. Rinne, Zentralblatt f. Mineralogie, 1902, p. 594.

[3] G. Friedel, Bull. soc. min., 19 (1896), 94.

[4] G. Friedel, l. c.

[5] L. c.

[6] Wiedemann's Ann. d. Physik, 63 (1897), 16.

[7] Zeitschr. f. Krystallographie etc., 49 (1911), 101.

[8] G. Friedel, Bull. soc. min., 21 (1898), 5.

[9] P. Gaubert, ebenda, 26 (1903), 178.

[10] F. Rinne, Jahrb. f. Min., 1897, II, 28.

[11] F. Grandjean, Bull. soc. min., 33 (1910), 5.

Pleochroismus erkannt, wodurch gezeigt ist, daß die absorbierten Stoffe in das Krystallgitter, wenn dieses nicht ganz zerstört ist, aufgenommen wurden.

Bezüglich der Absorptionserscheinungen zeigt sich wiederum eine große Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Kieselgele, jedoch mit dem Unterschiede, daß letztere, wie vorhin bemerkt wurde, schon im frischen, nicht entwässerten Zustande fähig sind, vielerlei Stoffe zu absorbieren, während frische Zeolithe geringe oder gar keine Absorptionsfähigkeit wahrnehmen lassen.

Schon bei der Entwässerung ist ein derartiger Unterschied bemerklich, da die Zeolithe mit Ausnahme des Laumontits bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr geringe Tension zeigen und an trockener Luft nur wenig Wasser abgeben, während Kieselgele von der Zusammensetzung SiH_4O_4 eine Tension von ungefähr 8 *mm* besitzen und in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur bis nahe 30 % Wasser verlieren, ferner Kieselsäuren von der Zusammensetzung $Si_2H_4O_6$ bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis zu 7 % Wasser ausgeben können.[1]

Dieser Unterschied würde sich wohl dadurch erklären lassen, daß die in den Zeolithen enthaltene Kieselsäure sich nicht im freien Zustande befindet, sondern mit dem Kern eine chemische Verbindung bildet, daher sich nicht so benimmt wie im freien Zustande, insbesondere seine der gewöhnlichen Temperatur entsprechende Tension ganz oder zum größten Teile einbüßt. Erst wenn die Temperatur erheblich steigt, lockert sich jene Bindung und die Komponenten beginnen die ihnen im freien Zustande zukommenden Eigenschaften zu zeigen.

10. Zeolithe und Hydrate.

Bisher wurde der gesamte Wassergehalt der Zeolithe von der Mehrzahl der Beobachter als Hydratwasser angesehen und eine Gliederung derselben geleugnet, weil bei steigender Erwärmung, wie es schien, eine kontinuierliche Wasserabgabe

---

[1] Tschermak, diese Sitzungsber., 114 (1905), Abt. I, p. 455, und 115, Abt. I (1906), 217.

und kein Stillstand, kein Siedepunkt eintrat. Nach der von mir entwickelten Ansicht von der Zusammensetzung der Zeolithe ist dies erklärlich, weil das Hydratwasser und das von der Kieselsäure abgegebene Wasser gleichzeitig entweichen und jeder dieser beiden Anteile seinen eigenen Gesetzen gehorcht, so daß, wenn auch eine Gliederung des Hydratwassers bestünde, dieselbe undeutlich oder gar nicht hervortreten würde.

Die beiden Anteile können, wenn der Zeolith erwärmt wird, sich gegenseitig aushelfen, so daß immer ein schwebendes Gleichgewicht eintritt und keine Trübung entsteht, wenn die gleichzeitige Schrumpfung eine Bildung von größeren Hohlräumen verhindert. Bei der Erhitzung auf hohe Temperaturen wird in jenen Zeolithen, deren Kern wasserstoffhaltig ist, durch Zersetzung derselben noch ein dritter Anteil des im ganzen entweichenden Wassers gebildet.

Die Salzhydrate geben gewöhnlich schon bei 100° den ganzen Wassergehalt oder einen großen Teil desselben ab, daher dieselben durch einen erheblichen Wasserverlust bei 100° gekennzeichnet sind. Im nachstehenden sind einige Beobachtungen angeführt, welche andeuten, in welchen Zeolithen Krystallwasser anzunehmen sei. Zuerst sind die bei Rotglut, dann jene bei 100° oder auch etwas höheren Temperaturen entweichenden Wassermengen in Prozenten des Mineralgewichtes angegeben.

Natrolith	9·81	0·14	bei	100°	Hersch
Analcim	8·29	0·20	»	150°	»
Skolezit..........	13·86	0·00	»	100°	»
Thomsonit	14·98	1·61	»	100°	»
»	13·13	1·01	»	100°	Steiger
Edingtonit	13·12	3·82	»	100°	Lindström
Harmotom	15·29	2·74	»	100°	Hersch
	14·98	3·10	»	100°	Bruckmoser
Heulandit	16·82	3·33	»	110°	Jannasch
»	16·34	2·64	»	100°	Hersch
»	14·65	1·80	»	100°	Damour

Desmin	18·63	3·84 bis 100°	Hersch
Gmelinit	20·43	4·90 » 110°	Zdarek
Chabasit	22·47	5·77 » 102°	Hersch
	21·85	5·22 » 100°	Hillebrand
	21·82	6·00 » 110°	Zdarek
	22·4	2·75 » 100°	Damour

Nach dem Verhalten bei der Zersetzung durch Säuren zu urteilen, wäre im Natrolith $Si_3Al_2Na_2H_4O_{12}$ neben der Verbindung $Si_2Al_2Na_2O_8$ eine Mol. $Si_2O_4H_4$ anzunehmen, den Skolezit $Si_3Al_2CaH_6O_{13}$ ebenfalls SiO_4H_4, aber auch H_2O.

Da nun die beiden erst bei hohen Temperaturen Wasser abgeben, so wäre in beiden kein Krystallwasser anzunehmen und die im Skolezit enthaltene Mol. Wasser könnte nur in der Kernverbindung enthalten sein, wonach für diese Zeolithe sich die Gliederung

$$H_4O_4Si.Si_2Al_2Na_2O_8 \text{ und } H_4O_4Si.Si_2Al_2CaO_8OH_2$$

ergibt.

Im Edingtonit, der beiläufig der Verbindung $Si_3Al_2BaH_8O_{14}$ entspricht, die also um 1 Mol. Wasser mehr enthält als der Skolezit, ist nach dem Verhalten gegen Säuren ebenfalls die Gruppe SiO_4H_4 anzunehmen, überdies 1 Mol. Krystallwasser, da der Edingtonit bei 100° ungefähr ein Viertel seines Wassergehaltes verliert. Somit wäre auch hier eine Mol. Wasser dem Kern zugehörig und die Gliederung:

$$H_4O_4Si.Si_2Al_2BaO_8OH_2.Aq.$$

Diese Beispiele zeigen an, daß der früher als Hydratwasser bezeichnete Wassergehalt aus zwei Teilen bestehen kann, aus dem im Kern enthaltenen Wasser und aus Krystallwasser, wonach in den wasserreichen Zeolithen das Wasser in drei verschiedenen Bindungen enthalten ist.

Die Angaben über den Wasserverlust bei 100° stimmen miteinander oft nicht überein,[1] weil die Bestimmungen unter

[1] Daß die Bestimmungen Damour's von jenen aller übrigen Beobachter abweichen, hat schon J. Bruckmoser bemerkt. Diese Sitzungsber., 116, Abt. I (1907), 1653.

ungleichen Umständen und an ungleichem Material ausgeführt wurden. In der ersten Beziehung bemerkt G. Friedel ganz richtig,[1] daß bei den Versuchen der Bestimmung des Wasserverlustes bei verschiedenen Temperaturen auch der Dampfdruck der umgebenden Luft bestimmt sein müßte. Was das Material betrifft, ist zu bemerken, daß die Zeolithe gleichen Namens oft erheblich verschieden zusammengesetzt sind.

Das Verhältnis des bei 100° abgegebenen Wassers zum Gesamtgehalte betreffend, ist wiederum darauf hinzuweisen, daß der letztere bei den wasserreichen Zeolithen nicht mehr der ursprüngliche ist, da diese Minerale bei längerem Liegen in trockener Luft etwas von ihrem Wassergehalt verlieren. Die Bestimmung des Wassergehaltes aus dem Glühverlust ist nicht genau, weil nach den Beobachtungen Friedel's der Glührückstand beim Abkühlen viel Luft absorbiert.

Die Beobachtungen im Exsikkator stimmen mit den vorgenannten Ergebnissen insofern überein, als dieselben jene Zeolithe, die Krystallwasser enthalten, von den übrigen unterscheiden lassen, doch ist bei den von Tammann[2] ausgeführten zu bemerken, daß ein strenger Vergleich untunlich, weil die chemische Zusammensetzung der angewandten Minerale nicht ermittelt wurde. Daß auch die Geschwindigkeit der Wasseremanation sowohl bei niederen als bei höheren Temperaturen für die Charakterisierung des Wassergehaltes tauglich sei, wurde von Zambonini[3] erkannt. Die Versuche zeigen jedoch nur ein stärkeres Ansteigen beim Beginne der Entwässerung und keine Abstufungen.

Daß aber solche bestehen, scheint mir aus den Beobachtungen von Rinne,[4] der sich um die Kenntnis des Verhaltens der Zeolithe so große Verdienste erworben hat, unzweifelhaft hervorzugehen. Derselbe bestimmte die folgenden prozentischen Gewichtsverluste v, die ein Heulandit von Berufiord im Gefäßofen bei hohen Temperaturen erlitt und die

---

1 Bull. soc. min., 19 (1896), 363.

2 Wiedemann's Ann. d. Phys., 63 (1897), 16; Zeitschr. d. phys. Chemie, 27 (1898), 323.

3 Zeitschr. f. Krystallogr. v. Groth, 43 (1907), 395.

4 Jahrb. f. Min., 1899, I, 1.

hier samt den für je 25° daraus berechneten Differenzen Δ angeführt sind.

$t°$	16	80	105	125	150	175	200	225
x	0	2·77	3·96	4·80	6·15	6·83	7·88	8·26
Δ	1·08	1·19	0·84	1·35	0·68	1·05	0·38	

$t°$	225	250	300	400	475	555
x	8·26	9·08	12·18	14·67	15·27	15·46
Δ	0·82	1·15	0·62	0·20	0·06	

Obwohl die Zahlen Δ als Differenzen eine große Genauigkeit nicht beanspruchen können, so zeigen sie doch an, daß bei ungefähr 80°, dann zwischen 125 und 150°, ferner zwischen 175 und 200°, endlich zwischen 250 und 300° die Wasserentwicklung stärker war als in den benachbarten Intervallen. Diese Wahrnehmung gewinnt an Bedeutung, wenn auch die fernere Beobachtung Rinne's, daß derselbe Heulandit beim Erwärmen seine optische Orientierung wechselt, indem im Laufe der Erwärmung optische Einachsigkeit in drei verschiedenen Richtungen eintrat.

Maxima	Einachsigkeit	Zus. nahezu
80°	ungefähr bei 80°	$Si_6Al_2CaH_{10}$
125—150°		$Si_6Al_2CaH_8$
175—200	» » 180°	$Si_6Al_2CaH_6$
250—300	» » 280°	$Si_6Al_2CaH_4$

Die Beobachtungen im Flammofen, ferner jene am Desmin[1] lassen keine so deutlichen Unterschiede der Wasserentwicklung bei gleicher Temperaturdifferenz erkennen, jedoch wurde an einem Desmin von Nalsoe, Faröer, im Laufe der Erhitzung bis 400° viermal das Eintreten der Einachsigkeit in verschiedenen Richtungen wahrgenommen und der Beobachter sprach sich dahin aus, daß, wenn im Desmin 6 Mol. Wasser angenommen werden, jedesmal 1 Mol. abgegeben wird, wenn der Winkel der optischen Achsen die Nullage durchschreitet.

[1] Jahrb. f. Min., 1897, I, 41.

Da die Analyse des angewandten Materials fehlt und nach den vorhandenen Analysen eine Mischung von zwei bis drei Silikaten verschiedenen Wassergehaltes verraten, so läßt sich eine genaue Berechnung der Abstufungen nicht durchführen. So viel ist aber als feststehend zu betrachten, daß der Wassergehalt von Desmin und Heulandit mit der optischen Orientierung im Zusammenhange steht und daß durch den Wechsel der letzteren die Abstufung des Wassergehaltes dieser Zeolithe vollkommen erwiesen ist, obwohl die Änderungen sich nicht sprungweise vollziehen.

In letzter Zeit wurde von K. Blaschke ein anderer Weg eingeschlagen,[1] um jene Abstufungen deutlich zu machen. Der gelbe Desmin von Striegau wurde zuerst bei 150 bis 170° im Vakuum entwässert, sodann in feuchter Luft verschiedenen höheren Temperaturen ausgesetzt. Die Gewichte des wieder aufgenommenen Wassers zeigten mehr als sieben Abstufungen, daher bei Annahme von 7 Mol. Wasser auch Stufen für halbe Molekel erkennbar wären, was zur Verdopplung der Formel führt.

Es ist aber zu bemerken, daß die von Blaschke mitgeteilte Analyse $Si_{5\cdot7}Al_2Ca_{0\cdot82}Na_{0\cdot24}H_{12\cdot0}$ ergibt, wonach hier 6 Mol. Wasser anzunehmen wären, zugleich aber das Vorhandensein einer isomorphen Mischung von mindestens zwei Verbindungen unverkennbar ist.

Die Beobachtungen ergeben für dieselben Temperaturen andere Zahlen als jene, die Rinne erhielt, und zeigen den Unterschied der Wiederwässerung auch darin, daß jetzt Stufen des aufgenommenen Wassergehaltes erkennbar werden. Allerdings sind bei gleichen Temperaturen die Zustände der nach diesen Methoden erhaltenen Zeolithpräparate verschieden.

Als Resultat aller dieser Versuche darf wohl angeführt werden, daß im Heulandit und Desmin der Wassergehalt mehr oder weniger deutlich gegliedert erscheint. Auch in den übrigen Zeolithen, denen ein Gehalt an Hydratwasser zugeschrieben wird, ist eine solche Gliederung anzunehmen. Die bisherigen

---

[1] Wasserverlust und Basenaustausch im Desmin. Inauguraldissertation, Breslau 1914.

Versuche gestatten jedoch keine Entscheidung darüber, wie viel von dem bei höheren Temperaturen oder verminderten Außendruck entwickelten Wasser als Hydratwasser zu betrachten ist, weil beide gleichzeitig, jedoch in verschiedenem Maße Wasser abgeben werden.

Der Unterschied in dem Verhalten bei höheren Temperaturen von Desmin und Heulandit ergibt sich nach Rinne's Beobachtungen aus den folgenden prozentischen Wassergehalten:

	16°	125°	150°	200°	250°	300°
Desmin	18·4	14·1	10·3	7·6	5·6	3·7
Heulandit	16·1	11·3	9·95	8·2	7·0	3·9

Aus diesen Zahlen läßt sich berechnen, daß beide Zeolithe bei einer Temperatur von ungefähr 168° den gleichen Wassergehalt von 9·33 % besitzen, welcher der Formel $Si_6Al_2CaH_6O_{19}$ entspricht, die 9·41 % fordert. Vor und nachher gibt der Desmin das Wasser merklich rascher ab und von 168° angefangen ist der Rest des Desmins wasserärmer als jener des Heulandits.

Daraus wäre zu schließen, daß im Desmin mehr Krystallwasser enthalten ist als im Heulandit.

Wenn in dem Heulandit von der Zusammensetzung $Si_6Al_6CaH_{12}O_{22}$, der bei 100° ungefähr ein Sechstel des Wassergehaltes verliert, 1 Mol. Krystallwasser angenommen wird, so entfielen auf die übrigen 5 Mol. Wasser noch vier Abstufungen.

11. Verhalten gegen Säuren.

Als eines der Kennzeichen zur Unterscheidung der Zeolithe wird das Verhalten bei der Zersetzung durch Säuren angegeben. Die einen liefern Gallerte, die anderen eine schleimige Kieselsäure, die Mehrzahl hinterläßt nach Zersetzung des Pulvers eine pulverige Kieselsäure. Dieses Kennzeichen ist aber nicht untrüglich.

Viele Analcime geben eine schleimige, andere eine pulverige Kieselsäure. Die Phillipsite scheiden zumeist eine pulverige ab, doch erhielt W. Fresenius aus dem Phillipsit von

Aci Cartello eine Gallerte. Die Erklärung dieser Verschiedenheit bei ungefähr gleicher Zusammensetzung würde sich aus dem vorigen ergeben, da gesagt wurde, daß dem Kern bei gleicher chemischer Zusammensetzung die Struktur eines Orthosilikats, eines Metasilikats oder eines Disilikats zukommen könne. Wenn ein Analcim, z. B. der von den Cyklopen, eine schleimige Kieselsäure liefert, so zeigt sich bei genauerer Prüfung, daß ein Teil des Rückstandes die Eigenschaften der Orthokieselsäure besitzt, der andere Teil pulverig ist. Daraus wird geschlossen, daß hier der Kern zum Teil als Orthosilikat zu betrachten ist. Da der Analcim vom Table Mountain und jener von der Seisser Alpe eine pulverige Kieselsäure geben, so ist anzunehmen, daß hier dem Kern die Struktur eines Disilikats zukommt. Die Verschiedenheit der chemischen Struktur des Kernes bringt demnach keine wesentliche Formverschiedenheit hervor.

Bei den Angaben über das Verhalten der Silikate gegen Säuren fehlt fast immer die Angabe der Konzentration und der Temperatur, die aber wesentlich ist. Der Anorthit liefert, mit sehr verdünnter Salzsäure zusammengebracht, nach einiger Zeit bloß eine flockige Kieselsäure, die bei der Hemmung die Zusammensetzung der Metakieselsäure SiH_2O_3 ergibt. Wird aber, wie es gewöhnlich geschieht, das Pulver des Anorthits im Probiergläschen mit ziemlich konzentrierter Salzsäure übergossen und erhitzt, so entsteht eine Gallerte, gemischt mit Flocken. Die Gallerte hat die Eigenschaften der Orthokieselsäure. Wenn in den Lehrbüchern angegeben wird, daß der Anorthit, mit Säure behandelt, eine Gallerte liefert, so ist dies nicht genau, es fehlt die Angabe, daß dies nur bei höherer Temperatur und Anwendung einer ziemlich konzentrierten Säure eintritt.

Das Gleiche gilt für die Angaben bei den Zeolithen. So wird für Analcim an einem Orte als Zersetzungsprodukt eine Gallerte, an einem anderen schleimige Kieselsäure oder ein flockiges Produkt angegeben. Beim Gmelinit hier pulverige Kieselerde, dort Gelatine oder ein halbgelatinöser Rückstand. Für Phillipsit wird überall das Gelatinieren mit Säure angeführt, obwohl dies nur für einen Teil der Phillipsite gilt.

Diese Divergenzen beruhen zum Teil auf dem ungleichen Verhalten der einzelnen Glieder derselben Gattung, zum Teil auf der Verschiedenheit des angewandten Verfahrens.

12. Untersuchung der Kieselsäuren.

Einige der analysierten Zeolithe, von denen größere Mengen zu Gebote standen, wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt, um die Emanationsgeschwindigkeit der daraus abgeschiedenen Kieselsäuren zu bestimmen. Jene Resultate, die sich auf Natrolith, Skolezit, Heulandit beziehen, sind in früheren Mitteilungen enthalten.[1]

Der Analcim von der Seisser Alpe gab an verdünnte Salzsäure eine nur sehr geringe Menge löslicher Kieselsäure ab. Nach der mit 27prozentiger Salzsäure in einer Woche vollendeten Zersetzung und nachherigem Reinigen des Rückstandes wurde die erhaltene Kieselsäure bei 14° und einem Dampfdruck von 4·42 *mm* getrocknet. Mit w sind die Wassergehalte, mit u deren Differenzen bei täglich einmaliger Wägung bezeichnet. Diese und alle ferneren Wägungen wurden durch Herrn A. Himmelbauer ausgeführt.

$w =$	3366		2515		1365		321		301		300
$u =$		1151		1150		1044		20		1	

Der Wassergehalt bei der Hemmung berechnet sich nach der bekannten Formel aus dem Wassergehalte w_1 vor der Hemmung, dem Werte u_1 für das Intervall vor der Hemmung, u_2 für das Hemmungsintervall und u_3 für das nachfolgende Intervall

$$W_h = w_1 - u_1 \frac{u_2 - u_3}{u_1 - u_3}$$

hier zu 323 *mg* und da das im Präparat enthaltene $SiO_2 =$ $= 1121$ *mg* bestimmt wurde, so folgt für den prozentischen Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 22 \cdot 37\,\%.$$

---

[1] Über Natrolith und Skolezit. Diese Sitzungsber., 114, Abt. I (1905), 455. — Über Heulandit. Ebenda, 115, Abt. I (1906), 697.

Dieser Betrag nähert sich dem für die Kieselsäure $Si_2H_4O_2$ geltenden von 23 %.

E. Baschieri fand den Betrag für eine Kieselsäure aus einem Analcim vom gleichen Fundorte zu 21·31 bis 22·43 %.

Als die vorgenannte Kieselsäure über Schwefelsäurelösung von der Dichte 1·82 bei 14° bis zum konstanten Gewicht getrocknet worden, betrug der Wassergehalt 9·16 %.

Der Analcim vom Table Mountain lieferte nach der gleichen Behandlung eine Kieselsäure, die bei 14° und einem Dampfdruck von 5 *mm* in Zwischenräumen von 14 und 10 Stunden in den Zeiten t die folgenden Zahlen ergab:

$t =$	0	14	24	38	48	62
$w =$	1132	848	660	484	480	477
$u =$		284	188	176	4	3

Hier wurde der Wassergehalt bei der Hemmung nach der Formel

$$W_h = w_1 - u_1 \frac{u_2 - \gamma u_3}{u_1 - u_3}$$

berechnet, wo γ das Verhältnis des Hemmungsintervalls zum vorigen, hier also 1·4, bedeutet. Demnach ist $W_h = 485{\cdot}9$ und da in dem Präparat $SiO_2 = 1632$ *mg* gefunden wurde:

$$W = 22{\cdot}94\ \%.$$

Das Ergebnis nähert sich ebenfalls dem Wassergehalt für $Si_2H_4O_3$ von 23 %. Diese Kieselsäure wurde durch Behandlung mit Methylenblau so wie die vorige himmelblau gefärbt.

Der Analcim von den Cyklopen verhielt sich anders als die beiden vorigen, da bei der Zersetzung durch verdünnte Säure eine beträchtliche Menge Orthokieselsäure gebildet wird, welche zum größten Teil in die Lösung übergeht. Ein Rückstand, der frei von Orthokieselsäure war, ergab bei 16° und einem Dampfdruck von 5 *mm* in Zeiträumen von 13·5 und 10·5 Stunden die Zahlen:

$t =$	0	13·5	24	37·5	48	61·5
$w =$	2465	1865	1358	788	399	354
$u =$		600	507	570	389	45

woraus $W_h = 403 \cdot 3$ und da in dem Präparat $SiO_2 = 1364$ *mg*:

$$W = 22{:}83\,\%.$$

Der aus schwerlöslicher Kieselsäure bestehende Anteil hat demnach die Zusammensetzung $Si_2H_4O_6$. Die Dichte beim Gehalte von 23 % Wasser wurde zu 1·796 bestimmt. Als das Präparat über Schwefelsäurelösung von $D = 1 \cdot 81$ bei 16·5° bis zum konstanten Gewichte getrocknet worden, war dessen Wassergehalt 9·39 %.

Als derselbe Zeolith mit ziemlich konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen worden, blieb ein Gemisch von Kieselsäuren zurück, das bei der Hemmung einen Wassergehalt von 27 bis 28 % ergab. Da beim Waschen ein Teil der Orthokieselsäure entfernt wurde, so bezieht sich dieser Wassergehalt nicht auf die ganze von diesem Analcim abgegebene Kieselsäure.

Der Acadialith genannte Chabasit von Wassons Bluff lieferte nach der Zersetzung mit verdünnter Säure nur pulverige Kieselsäure. Diese gab bei 15° und dem Dampfdruck von 4·3 *mm* in halbtägigen Intervallen die Zahlen:

$w =$	1675	1102	578	243	242	242
$u =$		573	524	335	1	0

aus welchen $W_h = 243 \cdot 4$ und bei $SiO_2 = 828$ der Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 22 \cdot 72\,\%$$

berechnet wurden.

Der Chabasit von den Faröern hinterließ nach der Zersetzung eine nicht ganz homogene Kieselsäure, indem eine kleine Menge von Orthokieselsäure dem Pulver beigemischt erschien, die beim Waschen entfernt wurde. Eine Beobachtungsreihe wurde bei 12° und einem Dampfdruck von 5 *mm* in halbtägigen Intervallen ausgeführt.

$w =$	845	522	268	214	209	207
$u =$		323	254	54	5	2

Daraus ergab sich $W_h = 218 \cdot 2$ und gemäß dem Gehalt an $SiO_2 = 751$ *mg*

$$W = 22 \cdot 50\,\%.$$

Eine zweite Reihe erfolgte bei 13° und dem Dampfdruck von 5·1 *mm* in Intervallen von 13·5 und 10·5 Stunden:

$t=$	0		13·5		24		37·5		48		61·5
$w=$	1908		1188		703		575		569		564
$u=$		720		485		128		6		5	

wonach $W_h = 581 \cdot 2$ und zufolge der SiO_2-Bestimmung zu 1871 *mg*

$$W = 23 \cdot 70.$$

An dieser Kieselsäure wurde die Dichte beim Gehalte von 23 % zu 1·803 bestimmt.

Ein Chabasit von Aussig zeigte dasselbe Verhalten wie der vorige und gab unter denselben Umständen wie in der letzten Reihe die Zahlen:

$t=$	0		13·5		24		37·5		48		61·5		72
$w=$	3048		2252		1640		909		555		529		528
$u=$		796		612		731		354		26		1	

aus denen $W_h = 562 \cdot 9$ und zufolge $SiO_2 = 1788$ *mg*

$$W = 23 \cdot 94\,\%$$

berechnet worden. Beim Wassergehalt von 23 % wurde die Dichte = 1·796 gefunden.

Die aus Chabasit abgeschiedene Kieselsäure entspricht sehr nahe dem Verhältnis $Si_2H_4O_6$.

Der Heulandit vom Berufiord wurde bereits von Frau Silvia Hillebrand untersucht mit dem Ergebnis von 19·56, 19·69 und 20·51 % Wassergehalt bei der Hemmung. E. Baschieri fand 19·31 %. Ein neuer Versuch im Exsikkator bei 14° und einem Dampfdruck von 5·2 *mm* führte bei täglich einmaliger Wägung zu den Zahlen:

$w=$	3833		2693		1610		586		232		231
$u=$		1140		1083		1024		354		1	

Aus diesen wurde $W_h = 232 \cdot 7$ berechnet und zufolge der Bestimmung $SiO_2 = 950$ der Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 19 \cdot 68.$$

Dies stimmt mit dem für $Si_6H_{10}O_{17}$ berechneten Wassergehalt von 19·94 % nahe überein.

Die Dichte dieser Kieselsäure bei dem Wassergehalt von 19·68 % wurde zu 1·851 bestimmt.

Der Desmin von den Faröern lieferte bei der Zersetzung eine pulverige Kieselsäure, die, getrocknet und mit Methylenblau behandelt, himmelblau gefärbt wurde. Bei 16° und einem Dampfdruck von 5·6 *mm* wurden in 24stündigen Intervallen die folgenden Zahlen erhalten:

$$w = 2818 \quad 1526 \quad 478 \quad 230 \quad 220$$
$$u = \quad 1292 \quad 1048 \quad 248 \quad 10$$

aus denen $W_h = 237·7$ und nach der Bestimmung $SiO_2 = 898$ *mg*

$$W = 20·93\,\%$$

berechnet wurde.

Ein zweiter Versuch unter denselben Umständen mit einer Menge, worin $SiO_2 = 807$, ergab

$$w = 2641 \quad 1585 \quad 593 \quad 209 \quad 196$$
$$u = \quad 1056 \quad 992 \quad 384 \quad 13$$

woraus $W_h = 217$ und der Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 21·19$$

berechnet wurden. Ein dritter Versuch ergab 20·62 %. E. Baschieri fand 20·16, 20·93, 21·05 % für einen Desmin von Teigarhorn.

Da die Analyse das Verhältnis $Si_{6·33}Al_2CaH_{13·52}$ ergab, so ist die erhaltene Kieselsäure auf $Si_{6·3}$ zu berechnen. Dies führt auf $Si_{6·3}H_{11·3}$, was einem Wassergehalt von 21·13 % entspricht.

Der Phillipsit vom Eulenberg ergab nach der Zersetzung einen Rückstand, der aus Pulver und Gallerte bestand und, nach Trocknen mit Methylenblau behandelt, eine tief berlinerblaue Färbung annahm. Der pulverige Anteil war von der löslichen Kieselsäure nicht vollständig trennbar. Bei 15° und

dem Dampfdruck von 2·6 *mm* wurden in den Intervallen von 13 und 11 Stunden erhalten die Zahlen:

$t =$	0	13	24	37	48	61
$w =$	3380	2471	739	179	171	170
$u =$	909	732	560	8	1	

woraus $W_h = 182 \cdot 6$ und nach Bestimmung des enthaltenen $SiO_2 = 657$ *mg* der Wassergehalt bei der Hemmung

$$W = 21 \cdot 75\,\%$$

berechnet wurde. Diese Zahl dürfte wegen einer Beimischung von Orthokieselsäure etwas zu groß sein.

13. Zusammensetzung der Kieselsäuren.

Wenn die Zeolithe als Verbindungen des Kernes mit Kieselsäuren betrachtet werden, so ist letzteren eine bestimmte chemische Zusammensetzung zuzuschreiben. Da diese als Komponenten einer krystallisierten Verbindung erscheinen, so werden sie gemäß der Anschauung, nach welcher die Krystallmolekel als die Wiederholung einer bestimmten räumlichen Anordnung der Atome aufzufassen ist, in dem Krystallgebäude in bestimmter zahlenmäßiger Verteilung auftreten. Die entgegengesetzte Ansicht von einer festen Lösung läßt sich damit nicht vereinigen.[1]

Was die Zusammensetzung der anzunehmenden Kieselsäuren betrifft, genügt es, auf die bisherigen Erfahrungen hinzuweisen, die von mir und meinen Mitarbeitern gewonnen wurden. Die Kieselsäuren von einfachster Zusammensetzung sind:

SiH_4O_4 aus Willemit, Hemimorphit u. a.; daraus entsteht bei der folgenden Hemmung SiH_2O_3;
SiH_2O_3 aus Anorthit;
$Si_2H_2O_5$ aus Datolith, Gadolinit, Titanit.[2]

---

[1] Vgl. Zambonini, l. c.; Blaschke, l. c.

[2] A. Himmelbauer, diese Sitzungsber., 115, Abt. I (1906), 1177; J. Bruckmoser, ebenda, 116, Abt. I (1907), 1653.

Von den beiden letzteren werden höher zusammengesetzte abgeleitet:

$$Si_2H_4O_6 \qquad Si_4H_4O_{10}$$
$$Si_4H_8O_{12} \qquad Si_6H_6O_{15}$$
$$Si_6H_{12}O_{18} \qquad Si_8H_8O_{20}$$
$$Si_8H_{16}O_{24}$$

Das Aufsteigen nach geraden Zahlen wird durch die Beobachtungen von W. Pukall bestätigt,[1] der als gut krystallisierte Verbindungen erhielt: $Si_4K_2H_2O_{10}$, $Si_6K_2H_2O_{14}$, $Si_8K_2H_2O_{18}$.

Kieselsäuren mit ungerader Zahl von Si können aus den vorigen abgeleitet werden, z. B. $Si_3H_6O_9 = Si_2H_4O_6 + SiH_2O_3$, $Si_3H_4O_8 = Si_2H_2O_5 + SiH_2O_3$. Die Annahme solcher Kieselsäuren hat sich nicht als nötig erwiesen, da die empirische Formel der höher zusammengesetzten Zeolithe auf gerade Zahlen hinweist.

14. Der Bau von Zeolithverbindungen.

Auf Grund der vorerwähnten Analysen und des Verhaltens gegen verdünnte Säure läßt sich bereits ein vorläufiger Einblick in die chemische Konstitution der häufigeren Zeolithe gewinnen. Die wasserreichsten folgen dem Schema

$$\text{I.}\quad Z.K\begin{matrix}OH_2\\ \\OH_2\end{matrix}.n.Aq,$$

worin Z eine Kieselsäure oder eine Mischung von mehreren Kieselsäuren bedeutet. Andere Zeolithe sind nach der Regel

$$\text{II.}\quad Z.K\begin{matrix} \\ OH_2\end{matrix}.n.Aq$$

zusammengesetzt. Die übrigen entsprechen der Regel:

$$\text{III.}\quad Z.K.n.Aq.$$

---

[1] Berichte d. Deutsch. chem. Ges., 49 (1916), 397. Vgl. auch Jordis, Zeitschr. f. Elektrochemie, 8, p. 678.

Jene, die kein Krystallwasser enthalten, leiten sich durch Wegbleiben von Aq, zwei durch Ersatz von *Z* durch H_2O, eine durch Ersatz von Aq durch SiO_4H_4 von der vorigen ab.

Der Natrolith $Si_3Al_2Na_2H_4O_{12}$ gehorcht, wie schon früher bemerkt wurde, der mit III bezeichneten Regel, jedoch ohne Krystallwasser, wonach derselbe gemäß der Formel:

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2Na_2O_8]$$

zusammengesetzt erscheint. Bei der Zersetzung durch Säure liefert sowohl der Kern, dessen Bild in eckige Klammer gesetzt wurde, als der Begleiter Orthokieselsäure.

Der Skolezit $Si_3Al_2CaH_6O_{13}$ folgt der Regel II, jedoch ohne Krystallwasser und es ist die Gliederung

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2CaO_8OH_2]$$

anzunehmen. Da bei der Zersetzung aus dem Kern und dem Begleiter nur SiO_4H_4 entsteht, so liefert derselbe nur Orthokieselsäure und da kein Krystallwasser anzunehmen ist, so wird dem Kern eine Mol. Wasser zugeschrieben.

Der Mesolith ist wesentlich ein Doppelsalz der beiden vorigen Verbindungen, nach Görgey in dem Verhältnis $Si_3Al_2Na_2H_4O_{12} . 2\,Si_3Al_2CaH_6O_{13}$. Ob noch ein zweites Doppelsalz besteht, ist unsicher.

Der Thomsonit hat nach den vorliegenden Analysen, die meist an derben Stücken ausgeführt wurden, eine variable Zusammensetzung. Die siliciumärmere Varietät Comptonit verliert bei 100° nur wenig, etwa ein Neuntel des gesamten Wassergehaltes. Bei der Zersetzung liefert derselbe nur Orthokieselsäure.

Aus mehreren Beobachtungen wurde eine Zusammensetzung abgeleitet, welche nach Zusammenfassen von Ca und Na durch die Formel

$$4\,[H_2O . Si_2Al_2CaO_8OH_2]\,Aq$$

ausgedrückt werden kann.

Der Gismondin enthält bisweilen isomorphe Beimischungen, doch geben mehrere Analysen, auch die meinige, das Verhältnis $Si_2Al_2CaH_8O_{12}$. Hier ist keine Kieselsäure in

der Verbindung und es ist anzunehmen, daß deren Stelle durch H_2O eingenommen wird. Bei der Zersetzung liefert der Gismondin bloß Orthokieselsäure, wonach die Struktur entsprechend der Regel I

$$H_2O[Si_2Al_2CaO_8O_2H_4]\,Aq$$

als wahrscheinlich gelten kann. Beim Erwärmen auf 100° gibt er etwas weniger als ein Viertel des Wasserstoffes in Form von Wasser ab. Letzteres wird an feuchter Luft wieder auf genommen. Es beträgt etwas weniger als 1 Mol. Wasser.

Der Laumontit nimmt eine Ausnahmsstellung unter sämtlichen Zeolithen ein, da er, der trockenen Zimmerluft ausgesetzt, verstäubt, was an keinem der übrigen Zeolithe beobachtet wird. Das weiße, oft mehlige Produkt wurde Leonhardit genannt. Der Wassergehalt desselben ist schwankend und hängt von dem Dampfdruck der Umgebung ab. Die Zusammensetzung des Laumontits ist infolge isomorpher Beimischung etwas variabel, doch zeigen die Analysen, daß der hauptsächlichen Verbindung in dem frischen Mineral die Formel $Si_4Al_2CaH_8O_{16}$ zukommt. Nach den Untersuchungen von A. Smita[1] ist das Verstäubungsprodukt nach dem Trocknen über Schwefelsäure um 1 Mol. Wasser ärmer als das frische Mineral.

Bei der Zersetzung entsteht nur Orthokieselsäure, wonach neben dem angenommenen Kern $[Si_2Al_2CaO_8]$ zwei Mol. Orthokieselsäuren enthalten wären. Nach dem Vergleich mit den übrigen Zeolithen wäre auch hier eine Mol. Orthokieselsäure in der innigen Verbindung mit dem Kern zu denken, worauf die zweite Mol. die Rolle des Krystallwassers zu übernehmen hätte, eine Zusammensetzung, die, sowie das Verhalten an trockener Luft, eine Ausnahme bildet. Demgemäß enthält der Laumontit, entgegen der bisherigen Annahme, kein Krystallwasser und die Gliederung der Formel wäre

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2CaO_8]SiO_4H_4,$$

wo die an Stelle des Krystallwassers eintretende Mol. Orthokieselsäure rechts geschrieben ist. Daraus würde sich das

[1] Mineralog. Mitt., her. v. Tschermak, VII (1877), 268.

ganz ungewöhnliche Verhalten erklären, weil hier eine Mol. Orthokieselsäure in schwächerer Bindung vorhanden ist, sich also schon ähnlich wie im freien Zustande benimmt, wo die Orthokieselsäure an der Luft sich bald in Metakieselsäure und weiter in noch wasserärmere Verbindungen verwandelt. Dem Leonhardit, welcher nur ein vorübergehendes Stadium der Zersetzung darstellt, würde nach dem Trocknen über Schwefelsäure die Formel

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2CaO_8]SiO_3H_2$$

zugeschrieben werden. Das letzte Glied ist aber nicht als Metakieselsäure aufzufassen, sondern bedeutet nur den veränderlichen Teil der Orthokieselsäure. An feuchter Luft oder in der Säurelösung wird dieser wiederum restituiert und jetzt ergibt sich bei der Zersetzung wiederum nur Orthokieselsäure.

Die bisher aufgezählten Zeolithe liefern bei der Zersetzung nur Orthokieselsäure, die folgenden aber mit wenigen Ausnahmen solche Kieselsäuren, die in verdünnter Säure nicht löslich sind.

Der Analcim hat, wie schon früher bemerkt wurde, bei der Analyse merklich schwankende Zusammensetzung und bei der Behandlung mit Säure ungleiches Verhalten ergeben. Mehrere Analysen führen zu der Formel $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$ und die entsprechenden Analcime liefern bei der Zersetzung nur Dikieselsäure $Si_2O_6H_4$. Demnach wäre der Kern kein Orthosilikat, sondern ein Disilikat und die Zusammensetzung erklärt sich durch die Verbindung eines solchen Kernes mit Dikieselsäure:

$$H_4O_6Si_2(Si_2Al_2Na_2O_8) = Si_4Al_2Na_2O_{14}.$$

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser, was dem Verhalten bei höherer Temperatur entspricht. Wenn bei der Zersetzung eines Analcims neben pulveriger Kieselsäure auch Gelatine gebildet wird, welche die Eigenschaften der Orthokieselsäure zeigt, so wäre dem Kern der Charakter eines Orthosilikats zuzuschreiben und der Verbindung die Gliederung:

$$H_4O_6Si_2[Si_2Al_2Na_2O_8] = Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}.$$

Auch hier ist kein Krystallwasser vorhanden. Bei der Zersetzung wurde die Hälfte des Siliciums als Orthokieselsäure abgeschieden. Der von mir untersuchte Analcim der Cyklopen zeigte bei der Zersetzung die entsprechenden Erscheinungen.

Der Heulandit hat eine etwas wechselnde Zusammensetzung. Jener vom Berufiord, der nahezu dem Verhältnis $Si_6Al_2CaH_{12}O_{22}$ entspricht, lieferte nach der Zersetzung eine in verdünnter Säure unlösliche Kieselsäure $Si_6O_{17}H_{10}$. Davon entfällt auf den Kern $Si_2O_6H_4$ und auf die begleitende Kieselsäure $Si_4O_{11}H_6$. Letztere ist als eine Mischung aufzufassen und führt zu der Gliederung:

$$\frac{1}{2}Si_4O_{12}H_8 \cdot \frac{1}{2}Si_4O_{10}H_4 . Si_2Al_2CaO_8 . 3\,H_2O .$$

Da der Heulandit bei 100° ungefähr ein Sechstel des gesamten Wassergehaltes, also 1 Mol. Wasser, verliert, so ist der Rest von $2\,H_2O$ dem Kern zuzuschreiben. Die beiden in diesem Heulandit enthaltenen Verbindungen wären demnach:

$$H_8O_{12}Si_4(Si_2Al_2CaO_8O_2H_4)Aq$$
$$H_4O_{10}Si_4(Si_2Al_2CaO_8O_2H_4)Aq$$

Der Epistilbit folgt demselben Gesetze, doch ist die enthaltene Kieselsäure $Si_4O_{10}H_4$. Ebenso der Brewsterit, jedoch wird hier Ca durch Sr ersetzt.

Der Desmin ist nur selten ungemischt. Manche Varietäten geben dieselben Verhältnisse, wie sie im Heulandit gefunden wurden, so daß aus der Analyse allein sich nicht erkennen läßt, welches der beiden Minerale untersucht wurde. Dadurch ist angedeutet, daß die in den beiden enthaltenen Verbindungen wesentlich nicht verschieden sind. Früher wurde schon bemerkt, daß dem Desmin eine größere Menge von Krystallwasser zukomme.

Der Desmin von den Faröern ergab $Si_{6\cdot3}Al_2CaH_{13\cdot5}$ und die daraus erhaltene Kieselsäure $Si_{6\cdot3}H_{11\cdot3}$, wovon Si_2H_4 dem Kern zukommt. Es ergibt sich für die begleitende Kieselsäure das Verhältnis $Si_{4\cdot3}H_{7\cdot3}$, was annähernd $\frac{3}{4}Si_4H_8 \cdot \frac{1}{4}Si_6H_6$

entspricht, wonach $3H_2O$ erübrigt. Da bei 100° nahe 2 Mol. Wasser entweichen, so ergibt sich die Gliederung

$$\frac{3}{4} H_8O_{12}Si_4 \cdot \frac{1}{4} H_6O_{15}Si_6 (Si_2Al_2CaO_8OH_2)\, 2\,Aq,$$

demnach als vorherrschende Verbindung:

$$H_8O_{12}Si_4(Si_2Al_2CaO_8OH_2)\, 2\,Aq,$$

entsprechend der Formel $Si_6Al_2CaH_{14}O_{23}$. Die später folgende genauere Berechnung führt zu den Formeln der beiden übrigen Komponenten.

Der Phillipsit erscheint bezüglich der Zusammensetzung und Krystallform als eine Varietät des Desmins. Mehrere Analysen leiten zu der Formel $Si_4Al_2CaH_{10}O_{17}$. Bei der Zersetzung durch Säuren bildet sich in mehreren Fällen eine Mischung von Orthokieselsäure und Dikieselsäure, wodurch angedeutet ist, daß hier im Kern ein Orthosilikat vorliegt. Die Gliederung nach dem gleichen Grundsatze wie beim Desmin wäre sodann

$$H_4O_6Si_2[Si_2Al_2CaO_8OH_2]\, 2\,Aq.$$

In jenen Fällen, da bei der Zersetzung sich keine Orthokieselsäure bildet, erklärt sich obige Zusammensetzung durch

$$H_4O_6Si_2(Si_2Al_2CaO_8OH_2)\, 2\,Aq.$$

Im Harmotom erscheint Ca durch Ba ersetzt. Im übrigen bildet er ein Mittelglied zwischen Phillipsit und Desmin.

Der Chabasit gehört auch zu den isomorphen Mischungen, doch ergaben mehrere Vorkommen und auch der von mir benutzte die Formel $Si_4Al_2CaH_{12}O_{18}$. Bei der Zersetzung entstand daraus nur Dikieselsäure und bei dem Versuche einer Gliederung der Formel bleibt ein Rest, der als Krystallwasser anzusehen ist. Wenn hier der wasserstoffhaltige Kern $Si_2Al_2CaH_4O_{10}$ angenommen wird, so ergibt sich die Gliederung nach der Regel I:

$$H_4O_6Si_2(Si_2Al_2CaO_8O_2H_4)\, 2\,Aq.$$

Da der Chabasit nach den früher angeführten Beobachtungen beim Erwärmen auf 100° ungefähr ein Viertel des

Wasserstoffes als Wasser abgibt, was mehr als anderthalb Mol. Wasser entspricht, so ist obige Gliederung sehr wahrscheinlich.

In der Chabasitverbindung wären je vier Atome Wasserstoff in drei verschiedenen Bindungen enthalten, deren zwei sehr ähnliche sind.

Der Gmelinit folgt derselben Regel wie der Chabasit, jedoch ist die Natriumverbindung $Si_4Al_2Na_2H_{12}O_{18}$ vorherrschend und die Gliederung wird durch

$$H_4O_6Si_2(Si_2Al_2Na_2O_8O_2H_4)\ 2\ Aq$$

angegeben.

In dem seltenen und noch wenig erforschten Levyn erscheint bei gleichem Typus die Verbindung $Si_4Al_2CaH_{10}O_{17}$ vorherrschend, worin als begleitende Kieselsäure $Si_2O_5H_2$ anzunehmen wäre.

Die Gliederung des Hydratwassers in zwei Anteile, in das dem Kern angefügte und das Krystallwasser fußt auf der Annahme, daß bei 100° der größte Teil des Krystallwassers abgeschieden wird. Diese Trennung hat einen provisorischen Charakter und besagt bloß, daß jene Menge Wasser, die bei dieser Temperatur entweicht, weniger innig gebunden erscheint als die übrige. Vorläufig verfügt man über kein Mittel, eine solche Gliederung endgültig vorzunehmen und durch die Bezeichnung Krystallwasser soll nicht mehr ausgedrückt sein als jene schwächere Bindung.

15. Schmelzprodukte.

Daß manche Zeolithe nach dem Glühen ein Produkt geben, dessen Verhalten gegen Säuren verschieden von dem des ursprünglichen Minerals erscheint, ist schon seit langer Zeit bekannt. In Rammelsberg's Mineralchemie finden sich die Angaben, daß der Natrolith, vor und nach dem Glühen mit Säuren zusammengebracht, gelatiniere, der Analcim ursprünglich durch Säuren leicht, nach dem Glühen schwer zersetzbar sei, der Chabasit nach dem Glühen nicht zersetzt werde.

Über den Analcim von den Cyklopen wird von G. Friedel die Angabe gemacht,[1] daß das Schmelzprodukt isotrop ist und tesserale Form zeigt. Angaben über die Schmelzprodukte verschiedener Zeolithe sind in der Abhandlung von C. Dölter[2] enthalten, doch ohne Bezugnahme auf die ursprüngliche Zusammensetzung. Von Zambonini[3] wurden Beobachtungen an geglühtem Heulandit und Thomsonit angestellt.

Im folgenden mögen einige Beobachtungen zur Vervollständigung des Bekannten angeführt werden.

Der von mir analysierte Natrolith von Brevik lieferte ursprünglich bei der Zersetzung nur Orthokieselsäure, die sich in der verdünnten Säure vollkommen löste. Nach schwachem Glühen hinterließ das Produkt bei gleicher Behandlung nach Entfernung der gelösten Orthokieselsäure eine geringe Menge SiO_2, welche $4 \cdot 7\,^0/_0$ des gesamten Siliciumdioxyds betrug. Nach dem Glühen vor dem Gebläse war das Produkt glasig, doppelbrechend und hinterließ jetzt eine größere Menge SiO_2, die beiläufig $38\,^0/_0$, also etwas mehr als ein Drittel der Gesamtmenge ausmachte. Im Vergleiche mit der ursprünglichen Zusammensetzung

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2Na_2O_8]$$

erscheint die Zusammensetzung des Schmelzproduktes $SiO_2 + Si_2Al_2Na_2O_8$ als Gemisch von Si_2 mit Nephelin, was dem Verhalten gegen Säure annähernd entspricht und mit der mikroskopischen Beobachtung Dölter's, die Nephelin angibt, übereinstimmt.

Der Skolezit von Punah, der ursprünglich auch nur Orthokieselsäure lieferte, gab nach dem Schmelzen ein doppelbrechendes Glas, dessen Pulver nach der Behandlung mit verdünnter Säure keine lösliche Kieselsäure abgab. Wird von der ursprünglichen Zusammensetzung

$$H_4O_4Si[Si_2Al_2CaO_8OH_2]$$

---

1 Bull. soc. min., 19 (1896), 14.

2 Jahrb. f. Min., 1890, I, 118.

3 Zeitschr. f. Kryst., 49 (1911), 100.

die des Schmelzproduktes $SiO_2 + Si_2Al_2CaO_8$ abgeleitet, so zeigt sich, daß aus dem säurelöslichen Kern eine dem Anorthit entsprechende Verbindung hervorgegangen ist, die keine Orthokieselsäure abgibt. Die Schmelze kann als amorphes SiO_2 und Anorthit betrachtet werden, was mit dem mikroskopischen Befunde Dölter's übereinstimmt.

Der Laumontit von Kongsberg, der ursprünglich sich wie die vorigen verhält, lieferte nach starkem Glühen eine krystallinische Masse, die zum größten Teil aus länglichen Prismen bestand, nach Becke's Beobachtungen gerade auslöschend mit γ parallel der Längsachse. Bei Einwirkung verdünnter Säure bildete sich keine lösliche Kieselsäure. Aus dem Vergleich der Schmelze $SiO_2 + Si_2Al_2CaO_8 + SiO_2$ mit der ursprünglichen Zusammensetzung $H_4O_4Si[Si_2Al_2CaO_8]SiO_4H_4$ läßt sich erkennen, daß der Kern die Eigenschaften eines Orthosilikats verloren und wahrscheinlich eine Verbindung mit SiO_2 gebildet hat. Vorläufig ist es unsicher, ob in den Prismen eine Verbindung $Si_3Al_2CaO_{10}$ oder $Si_4Al_2CaO_{12}$ vorliegt. Die Entscheidung verlangt größere Mengen des Zeoliths, als mir zu Gebote standen. Die Angabe Dölter's, der von Anorthit und einem schief auslöschenden Gemengteil spricht, stimmt mit meinem Befunde nicht überein.

Der Analcim von den Cyklopen, dessen Zusammensetzung von dem Verhältnis $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$ etwas abweicht und der eine Gruppe von Orthosilikat enthält, lieferte eine Schmelze, die aus Glas mit vielen isotropen Krystallen bestand. Jene, die aus der Oberfläche hervorragten, sahen wie gefirnißt aus und zeigten undeutliche Würfelform mit abgerundeten Ecken. Bei der Behandlung mit verdünnter Säure bildete sich keine Orthokieselsäure. Dies stimmt mit den Angaben von G. Friedel überein, der die Krystalle als Natronleucit ansprach, während Dölter kein krystallines Schmelzprodukt erhielt.

Der Chabasit von Rübendörfel ergab als Schmelzprodukt ein blasiges Glas ohne eine Spur von Doppelbrechung. Auch als Herr Dr. Leitmaier dasselbe im elektrischen Ofen erhitzte, wurde es nicht flüssig und war nach dem langsamen Abkühlen bloß an der Oberfläche gefrittet. Der Dünnschliff zeigte eine

isotrope feinblasige Schmelze. Dieses Glas scheint, obwohl Dölter auch hier Anorthit angibt, kein solcher, sondern eine kieselreichere Verbindung zu sein.

Nach der von mir entwickelten Anschauung von dem Bau der Zeolithe, nach welcher in allen der genannte Kern enthalten wäre, könnte als Schmelzprodukt immer nur Anorthit, Nephelin und Kieselglas erwartet werden, doch deuten die Versuche mit Laumonit und Chabasit darauf hin, daß aus dem Kern und der begleitenden Kieselsäure unter bestimmten Umständen auch kieselreichere Verbindungen sich bilden können.

16. Austausch basischer Stoffe.

Durch die zahlreichen Versuche J. Lemberg's mit Silikaten, die bei höheren Temperaturen in geschlossenen Gefäßen der Einwirkung von Salzlösungen ausgesetzt wurden, ergab sich die Tatsache, daß unter diesen Umständen die im angewandten Mineral enthaltenen Metalle, wie Calcium, Natrium, Kalium durch andere analoge Stoffe ausgetauscht werden können. In manchen Fällen wurde auch die Rückverwandlung bis zur ursprünglichen Zusammensetzung durchgeführt. Eine physikalisch-chemische Untersuchung der Umwandlungsprodukte wurde nicht unternommen, jedoch die Annahme gemacht, daß dieselben von gleicher Art waren wie das Ausgangsmaterial, also eine Substitution mit Beibehaltung des ursprünglichen Charakters der Verbindung eingetreten sei. Die Arbeiten Lemberg's wurden von St. J. Thugutt fortgesetzt.

F. W. Clarke und G. Steiger stellten Versuche unter denselben Umständen bei Anwendung trockener Salzpulver, insbesondere von Ammoniumchlorid, an. Bei allen vorgenannten Versuchen wurden auch Zeolithe als Ausgangsmaterial benutzt.

Durch hohe Temperaturen werden den früher besprochenen Untersuchungen zufolge die Zeolithe umgewandelt, indem ein wesentlicher Bestandteil, das Wasser, zum Teil entfernt, zum Teil in seiner Bindung gelockert, ferner, wie aus den Schmelzversuchen hervorgeht, auch die Konstitution des Kernes verändert wird. Somit ist hier der Ausgangspunkt nicht mehr das

ursprüngliche Mineral, sondern ein durch die hohe Temperatur entstandenes Umwandlungsprodukt. Dem Endresultat mangelt eine direkte Beziehung auf den Bau des angewandten Zeoliths.

Dagegen sind jene Versuche, die bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur von H. Eichhorn, R. Gans, Ilse Zoch[1] ausgeführt wurden, besser geeignet, hierüber einige Auskunft zu geben.

Zuerst ist es die Verschiedenheit des Verhaltens der Zeolithe gegenüber den einwirkenden Lösungen, die eine bestimmte Anordnung erlaubt. Das Austauschvermögen in bezug auf Ammoniumchloridlösung stellt sich nach den Versuchen von R. Gans und E. Zoch wie folgt:

	G.	Z.
Chabasit	0·0690	0·1052
Desmin	0·0420	0·0441
Heulandit	0·0473	0·0421
Harmotom	—	0·0279
Analcim	0·0036	—
Natrolith	0·0291	0·0
Skolezit	—	0·0

Daß einigen Zeolithen ein Austauschvermögen zukommt, das anderen fehlt, erklärt sich bei einem Blick auf die Zusammensetzung von Chabasit und Analcim:

$$\text{Chabasit}\quad Si_4Al_2CaH_{12}O_{18} = H_4O_6Si_2\left\{\begin{array}{c} H_2O \\ Si_2Al_2CaO_8 \\ H_2O \end{array}\right\}O_4H_2$$

$$\text{Analcim}\quad Si_4Al_2Na_2H_4O_{14} = H_4O_6Si_2(Si_2Al_2CaO_8)$$

Im Chabasit, der ein großes Austauschvermögen besitzt, erscheint die Gruppe $Si_2Al_2CaO_8$ schon im Kern mit 2 Mol. Wasser verbunden, sodann mit $H_4O_6Si_2$ vereinigt, schließlich in der Sphäre der lockeren Bindung mit 2 Mol. Krystallwasser behaftet. Die bewegliche Gruppe H_2O umgibt hier das Silikat

[1] Chemie der Erde, I (1915), 219. Hier ist auch die Literatur vollständig angeführt.

gleichsam von allen Seiten und bildet mehrere Eingangspforten für die angreifende Lösung. Im Analcim, der ein sehr geringes Austauschvermögen besitzt, fehlt das Krystallwasser und der Kern ist ebenfalls frei von H_2O-Gruppen. Die Kieselsäure ist bei einem Austausch nicht beteiligt. Demnach ist hier der Zugang zum Kern erschwert.

Die Reihenfolge der Austauschvermögen erläutert sich durch die Anführung der Zusammensetzung:

		$^0/_0$ H_2O
Chabasit $Si_4Al_2CaH_{12}O_{18}$ =	$= H_4O_6Si_2(H_4Si_2Al_2CaO_{10})O_2H_4$	21·30
Desmin $Si_6Al_2CaH_{14}O_{23}$ =	$= H_8O_{12}Si_4(H_2Si_2Al_2CaO_9)O_2H_4$	19·52
Heulandit[1] $Si_6Al_2CaH_{12}O_{22}$ =	$= H_6O_{11}Si_4(H_4Si_2Al_2CaO_{10})OH_2$	17·21
Harmotom $Si_5Al_2BaH_{10}O_{19}$ =	$= H_4O_8Si_3(H_2Si_2Al_2BaO_9)O_2H_4$	14·04
Analcim $Si_4Al_2Na_2H_4O_{14}$	$= H_4O_6Si_2(Si_2Al_2Na_2O_8)$	8·16
Natrolith $Si_3Al_2Na_2H_4O_{12}$	$= H_4O_4Si[Si_2Al_2Na_2O_8]$	9·45
Skolezit $Si_3Al_2CaH_6O_{13}$	$= H_4O_4Si[H_2Si_2Al_2CaO_9]$	13·74

Die Austauschfähigkeit erscheint in erster Linie durch die Gegenwart von Krystallwasser bedingt. Die Verbindungen ohne Krystallwasser zeigen ein minimales Austauschvermögen. Bei den ersteren Zeolithen entspricht die Reihenfolge dem Gesamtwassergehalte. Die Angabe Z., wonach Desmin $>$ Heulandit, beruht auf mehreren übereinstimmenden Beobachtungen, die gegenteilige von G. kann auch richtig sein, da es Desmin gibt, die wasserärmer sind als manche Heulandite. Es fehlen aber die bezüglichen Analysen.

Die Zeolithe ohne Krystallwasser verhalten sich ziemlich gleich und der Skolezit zeigt, obwohl sein Wassergehalt fast

---

[1] Für Heulandit und Harmotom, welche bei der angenommenen Zusammensetzung als Mischungen zu betrachten sind, wurden die entsprechenden gemischten Kieselsäuren in die Formel eingesetzt.

der gleiche wie jener des Harmotoms, kein Austauschvermögen, was durch die innige Bindung des Wasserstoffes in dem Kern zu erklären ist.

Eine wichtige Beobachtung von Gans ist die Wahrnehmung, daß die krystallwasserhaltigen Zeolithe durch Behandlung mit Natronlauge so verändert werden, daß jetzt das Aluminium mit Hydroxylgruppen verbunden erscheint. Das im Desmin enthaltene Natriumsilikat hätte nach der hier angenommenen Schreibweise die unten zuerst angeführte und nach jener Einwirkung die zweite Art der Struktur

```
    Si=Al—Na         Na—Si—Al=H2
    |                   |
H—Si—Al—Na           Na—Si—Al=H2
      |
      H
```

Letztere dürfte in unveränderten Zeolithen nicht anzunehmen sein.

17. Isomorphie, Homöomorphie.

Für die sämtlichen Glieder einer isomorphen Zeolithreihe wird gegenwärtig dieselbe Grundform angenommen, obwohl die Zusammensetzung erhebliche Unterschiede aufweist. Beispiele geben die Reihen Heulandit, Desmin, Phillipsit, für welche hier die extremen Analysenresultate und je ein dazwischen liegendes Mischungsverhältnis angeführt sind.

Heulandit.[1]

Si	Al	Ca	Na	H	*a* : *b* : *c*	
6·72	2	0·693	0·577	11·91		
6·02	2	0·797	0·308	11·35	0·5724 : 1 : 0·4888	$\beta = 55° 36'$
5·41	2	0·662	0·672	10·12		

Desmin.

Si	Al	Ca	Na	H	*a* : *b* : *c*	
6·32	2	0·956	—	13·52		
5·66	2	0·894	0·383	13·12	0·7624 : 1 : 0·5969	$\beta = 50° 49'$
5·50	2	0·838	0·237	12·63		

[1] Das Achsenverhältnis nach Rinne's Aufstellung. Jahrb. f. Min., 1892, I, 12.

Phillipsit.

4·58 : 2 : 0·690 : 0·536 : 10·44		
3·95 : 2 : 0·587 : 0·679 : 8·95	0·7095 : 1 : 0·6281	$\beta = 55° 37'$
3·03 : 2 : 0·632 : 0·879 : 8·69		

Das Schwanken der Beträge für SiO_2 und H_2O zeigt an, daß mit dem Kern verschiedene Mengen von Kieselsäure verbunden sind. Es ist wohl anzunehmen, daß diese Verschiedenheit auch auf die Krystallform einen Einfluß nimmt. Wenn für jeden der analysierten Zeolithe auch das Achsenverhältnis bestimmt wäre, so dürfte sich auch ein entsprechendes Schwanken der Krystalldimensionen herausstellen. Vorläufig muß es genügen, darauf hinzuweisen, daß eine genauere Bestimmung der Krystallform bezüglich der einzelnen Mischungen noch aussteht und es der Zukunft überlassen bleibt, den Parallelismus der krystallographischen Elemente und der Zusammensetzung nachzuweisen.

Bei der Vergleichung der Formen tritt nicht selten eine Ähnlichkeit hervor, die über die Grenzen der Krystallsysteme reicht. Dieselbe gewinnt an Bedeutung, wenn auch eine Ähnlichkeit in chemischer Beziehung zu erkennen ist. Umgekehrt läßt sich dabei wahrnehmen, welche Formunterschiede auftreten, wenn bestimmte Änderungen der chemischen Zusammensetzung zu bemerken sind.

In der folgenden Zusammenstellung ist für SiH_4O_4 das Zeichen X, für den Kern $Si_2Al_2CaO_8$ die Bezeichnung K, für die entsprechenden Na-, Ba-, Sr-Verbindungen sind die Zeichen Kn, Kb, Ks gebraucht, für Mischungen von K und Kn das Zeichen Km. Das Hydratwasser und Krystallwasser sind zusammengefaßt und ist für H_2O das Zeichen W gesetzt. Da alle Formeln auf die gleiche Zahl von K berechnet sind, so erscheinen auch Bruchteile von W.

		a b c	β
Natrolith . . .	XKn	0·9786 : 1 : 0·3536	90° rhomb., mon.
Skolezit	XKW	0·9763 : 1 : 0·3433	92° 6′ mon.
Mesolith . . .	$XKm\,^1/_3W$	0·9747 : 1 : 0·3122	92° trik.

		a	b	c	β	
Edingtonit . .	$XKb\,{}^5/_3W$	0·9872	1	0·3367	90°	rhomb.
Comptonit . .	$WKm\,{}^5/_2W$	0·9932	1	0·3355	90°	rhomb.
Gismondin . .	$WK3W$	0·9566	1	0·3188	90°	mon.
Laumontit . .	XKX	1·082	1	0·5896	80° 42′	mon.

Die angeführten Zeolithe mit Ausnahme des Laumontits zeigen eine Ähnlichkeit der krystallographischen Elemente, andrerseits kommt ihnen allen ein gleiches chemisches Verhalten zu, indem sie nach der Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur Orthokieselsäure liefern, also gelatinieren. Der Kern ist immer ein Orthosilikat und dieses ist zumeist mit Orthokieselsäure verbunden, die Kernverbindung ist meistens vom Typus $K.H_2O$. Unterschiede zeigen sich im Wassergehalte und es stellt sich heraus, daß die außer dem Kern befindlichen Mengen H_2O die Ähnlichkeit der Form nicht beeinträchtigen. Der Laumontit, in dem chemischen Verhalten den vorigen ähnlich, in der Struktur verschieden, da 2 Mol. SiH_4O_4 mit dem Kern verbunden erscheinen, weicht in der Form von jenen ab.

Die folgenden als Heulanditgruppe zusammengefaßten Zeolithe sind von ähnlicher monokliner Form.

		a	b	c	β
Mordenit	$Si_8H_8O_{20}.K.3W$	0·4009	1	0·4279	88° 30′
Heulandit . . .	$Si_4H_4O_{10}.K.3W$	0·4035	1	0·4293	88° 34′
Epistilbit	$Si_4H_4O_{10}.K.3W$	0·4194	1	0·4321	89° 20′
Brewsterit . .	$Si_4H_4O_{10}.Ks.3W$	0·4049	1	0·4204	86° 20′

Für Heulandit wurde bloß eine in mehreren Varietäten herrschende Verbindung angegeben, die auch im Epistilbit vorwiegt. Letzterer ist vom vorigen durch die Krystalltracht unterschieden.

Die nachstehend angeführten Zeolithe sind erstens jene, die als Desmingruppe bezeichnet werden, ferner die zum Chabasit gehörigen, deren trigonale Form hier als Drillingsbildung monokliner Individuen aufgefaßt wird.

		a	b	c	β	
Stellerit	$Si_6H_{12}O_{18}.K.3W$ $Si_4H_4O_{10}.K.3W$	0·49	1	0·40	90°	rhomb.
Desmin	$Si_4H_8O_{12}.K.3W$ $Si_2H_4O_6.K.3W$	0·4628	1	0·3811	89° 30′	mon. trik.
Harmotom	$Si_4H_8O_{12}.Kb.3W$ $Si_2H_4O_6.Kb.3W$	0·5053	1	0·3516	90°	mon.
Phillipsit	$Si_2H_4O_6.K.3W$ $Si\,H_2O_3.K.3W$	0·5148	1	0·3547	90°	mon.
Chabasit	$Si_4H_8O_{12}.K.4W$ $Si_2H_4O_6.K.4W$	0·4630	1	0·3406	83° 31′	mon.
Gmelinit	$Si_2H_4O_6.Kn.4W$ $Si_2H_2O_5.Kn.4W$	0·4571	1	0·3385	82° 23′	mon.
Levyn	$Si_2H_2O_5.K.4W$ $Si\,H_2O_3.K.4W$	0·4704	1	0·3433	84° 54′	mon.

Hier zeigt sich wiederum eine große Ähnlichkeit der Krystallformen. Für die monoklinen Glieder Desmin, Harmotom, Phillipsit wurde eine neue Aufstellung benutzt und bei Anwendung von Dana's Flächenbezeichnung $c = 100, f = 001, b = 010, a = 10\bar{1}, e = 120, m = 12\bar{1}$ angenommen. Die Ähnlichkeit der Form mit jener der Heulanditgruppe, auf die schon Rinne hingewiesen hat, tritt jetzt deutlich hervor.

Für Chabasit und Gmelinit, an welchen Becke eine trikline Grundform bestimmte, ist hier eine monokline, die immerhin als Zwillingsbildung trikliner Individuen gedacht werden kann, angenommen. Die Berechnung fußt auf den Annahmen $e = 100, c = 201, s = 20\bar{1}, r' = 001, m = 10\bar{1}$, alle diese in derselben Zone, und $r = 120$. Nach dieser Aufstellung ergibt sich für die Chabasitgruppe, deren Kern wasserstoffreicher ist, eine nicht geringe Ähnlichkeit mit der Desmingruppe.

Es erübrigen die beiden tesseralen Zeolithe von verschiedener Zusammensetzung:

$$\text{Analcim} \begin{cases} Si_4H_8O_{12}\,.\,Kn \\ Si_2H_4O_6\;\,.\,Kn \end{cases}$$

$$\text{Faujasit} \begin{cases} Si_4H_8O_{12}\,.\,K\,.\,6W \\ Si_2H_4O_6\;\,.\,K\,.\,6W \end{cases}$$

18. Isomorphe Mischung.

Für sämtliche Zeolithe gilt nach dem vorher Gesagten das Schema

$$Z\,.\,K\,.\,\partial\, H_2O,$$

worin das letzte Glied Hydratwasser einschließlich des Krystallwassers bedeutet. Für Z kann auch H_2O eintreten. Das Glied Z bezieht sich auf die enthaltene Kieselsäure oder eine Mischung mehrerer Kieselsäuren, für welche aus der Analyse höchstens drei Koeffizienten berechnet werden können. Demnach wäre, wenn die drei Kieselsäuren mit S, S' und S'' bezeichnet werden, die allgemeine Formel:

$$p\,S\,.\,q\,S'\,.\,r\,S''\,.\,K\,.\,\partial\, H_2O,$$

worin $p+q+r = 1$.

Anstatt eine Mischung von drei Kieselsäuren anzunehmen, kann man das Resultat der Analyse auch so darstellen, daß eine isomorphe Mischung von drei Verbindungen, deren jede eine einfache Kieselsäure enthält, angenommen wird.

$$p\,(S\,.\,K\,.\,\partial\, H_2O)$$
$$q\,(S'\,.\,K\,.\,\partial\, H_2O)$$
$$r\,(S''\,.\,K\,.\,\partial\, H_2O)$$

Die Summierung ergibt den vorigen Ausdruck. Aus den Formeln der drei Verbindungen und den bezüglichen Koeffizienten kann die prozentische Menge der einzelnen Verbindungen berechnet werden. Für den Chabasit von Wassons Bluff wurde schon früher die Formel

$$\frac{1}{2}\,Si_4O_{12}H_8\cdot\frac{1}{2}\,Si_2O_6H_4\,.\,Si_2Al_2Ca\,.\,4\,H_2O$$

berechnet. Hier ist $p = q = \frac{1}{2}$ und die anzunehmenden Verbindungen hätten die Zusammensetzung:

$$Si_6Al_2CaH_{16}O_{24} \text{ und } Si_4Al_2CaH_{12}O_{18}.$$

Die prozentischen Mengen berechnen sich zu 56·7 und 43·3 Gewichtsprozenten.

Für einen Heulandit vom Berufiord ergaben sich im früheren die Verhältnisse:

$$^1/_8\, Si_4O_{12}H_8 \,.\, ^5/_8\, Si_4O_{10}H_4 \,.\, ^2/_8\, Si_2O_6H_4 \,.\, Si_2Al_2CaO_8 \,.\, 3\, H_2O.$$

Hier ist $p = {}^1/_8$, $q = {}^5/_8$, $r = {}^2/_8$ und die anzunehmende isomorphe Mischung entspricht den Zahlen:

$$^1/_8\, Si_6Al_2CaH_{14}O_{23}$$
$$^5/_8\, Si_6Al_2CaH_{10}O_{21}$$
$$^2/_8\, Si_4Al_2CaH_{10}O_{17},$$

wonach die prozentischen Mengen der drei Verbindungen sich mit 15, 65 und 20 Gewichtsprozenten berechnen.

19. Regelmäßige Verwachsungen.

Für die Beurteilung der Analysenresultate sind die Beobachtungen über die regelmäßige Verwachsung von Zeolithen verschiedener chemischer Zusammensetzung wichtig. Zur Erläuterung dürften zwei Beispiele genügen.

Bei der Untersuchung des Mesoliths von Bensen beobachtete der seither im Kriege gefallene Dr. R. v. Görgey die Verwachsung von Mesolith mit Natrolith[1] derart, daß beide die Zone des aufrechten Prismas und die Achse *b* gemein haben. An einer Krystallnadel, die am Grunde aus Natrolith bestand und dort mit nebenstehendem Mesolith verbunden erschien, fand Görgey als Fortsetzung der Krystallnadel Mesolith und als Endbildung wiederum Natrolith, so daß dasselbe Prisma sich als ein Wechsel beider Zeolithe darstellte.

---

[1] Tschermak's Min. u. petrogr. Mitt., her. v. Becke, 28 (1909), 77.

Aus seiner Analyse des reinen Mesoliths zog v. Görgey den Schluß, daß der Mesolith ein Doppelsalz $Si_3Al_2Na_2H_4O_{12} + 2\,Si_3Al_2CaH_6O_{13}$ sei und er hielt es für wahrscheinlich, daß hiervon abweichende Analysen sich nicht auf reinen Mesolith beziehen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die radialstengeligen oder -faserigen Zeolithe, welche als Mesolith angesprochen wurden, Verwachsungen der beiden Gattungen sein können und daß ohne die bis ins Einzelne gehende optische Untersuchung nicht entschieden werden kann, ob ein einfacher Zeolith, eine regelmäßige Verwachsung oder ein Gemenge vorliegt.

Das hier Gesagte bezieht sich nicht bloß auf Natrolith und Skolezit, sondern auf alle Zeolithe, die nicht genau optisch untersucht sind. Wenn schon deutliche Krystalle regelmäßige Verwachsungen verschiedener Gattungen sein können, um so mehr können Krystallaggregate regelmäßige oder zufällige Verwachsungen darstellen. Die Analysen von Aggregaten sind demnach mit Vorsicht anzuwenden. Bei der Besprechung der einzelnen Analysen werde ich darauf zurückkommen.

Ein anderer Fall wurde von Prof. J. E. Hibsch an einem Vorkommen vom Morwanberg bei Salesl, Böhmen, beobachtet und beschrieben.[1] Thomsonit und Natrolith erscheinen hier mit bestimmter Orientierung verbunden, indem die Achse *a* des ersteren mit der *c*-Achse des zweiten parallel ist, ferner die Zone $011:0\bar{1}1$ des ersten mit der Zone $110:1\bar{1}0$ des zweiten zusammenfällt. Dabei weicht die Fläche $1\bar{1}0$ des Natroliths von der Fläche 100 des Thomsonits um $1°14'$ ab, während die Fläche $1\dot{1}1$ des Natroliths von $01\bar{2}$ des Thomsonits bloß um 6 Minuten abweicht. Für den Thomsonit wird gewöhnlich das Verhältnis $Si_2Al_2CaH_5$ und für das begleitende Na-Silikat $Si_2Al_2Na_2H_5$ angenommen. Für Natrolith gilt $Si_3Al_2Na_2H_4$. Die Mehrzahl der Thomsonitanalysen ist an Aggregaten ausgeführt, die optisch nicht geprüft werden. Sie ergeben oft $Si > 2$. Demnach ist hier die Vermutung nicht

[1] Tschermak's Min. u. petr. Mitt., her. v. Becke, 34 (1917), 196.

unberechtigt, daß bisweilen eine Verwachsung von Thomsonit mit Natrolith das Material für die Analyse geliefert habe.

An die regelmäßige Verwachsung von Mesolith und Natrolith erinnert jene bekannte von Chabasit und Gmelinit mit parallelen Hauptachsen. Auch diese beiden sind wesentlich nur durch den Natriumgehalt, der im Gmelinit überwiegt, unterschieden.